Ueber die

# Einwirkung von Phtalylchlorid

auf

# Acetylaceton.

---

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

**hohen naturwissenschaftlichen Fakultät**

der

**Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen**

vorgelegt

von

**Max Deseniss**

aus Hamburg.

ACAD. LUDWIG. BAT. BIBL.

**Tübingen**

Verlag von Franz Pietzcker

1905.

Von der Fakultät angenommen am 4. August 1905.

Buchdruckerei von G. Schnürlen, Tübingen.

Meinen Eltern

in dankbarer Liebe gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547018_0071

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anraten und unter der Leitung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. Carl Bülow, im chemischen Institut der Universität Tübingen. Für das mir stets bewiesene grosse Interesse und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit spreche ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

# Einleitung.

Die ersten Condensationsprodukte aus Phtalylchlorid und Körpern, die eine reaktionsfähige Methylengruppe besitzen, wurden im Jahre 1883 hergestellt. J. Wislicenus[1]) erhielt durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriummalonsäureester Phtalylmalonsäureester und Emil Fischer und H. Koch[2]) durch Kuppelung desselben Säurechlorids mit Acetessigester Phtalylacetessigester.

Als Formelgleichungen wurden aufgestellt:

$$C_6H_4C_2O_2Cl_2 + 2Na\,C_7H_{11}O_4 = 2Na\,Cl + C_7H_{12}O_4 + C_6H_4C_2O_2C_7H_{10}O_4$$

$$C_6H_4C_2O_2Cl_2 + 2Na\,C_6H_9O_3 = 2Na\,Cl + C_6H_{10}O_3 + C_6H_4C_2O_2C_6H_8O_3.$$

Eine eingehendere Beschreibung der ersten Reaktion brachte J. Wislicenus erst im Jahre 1887.[3]) Genauere Kenntnisse über Konstitution und Eigenschaften des Phtalylacetessigesters erhielt man durch die ausführlichen Untersuchungen von Carl Bülow[4]) aus dem Jahre 1886 und durch die Fortsetzung dieser Arbeiten in Gemeinschaft mit E. Siebert 1904.[5])

---

1) Sitzungsbericht d. Münch. Academie d. Wissensch., math. phys. Klasse, Band XIV 217—235.

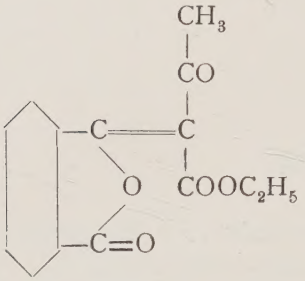
2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XVI. 651.

3) Annalen 242.

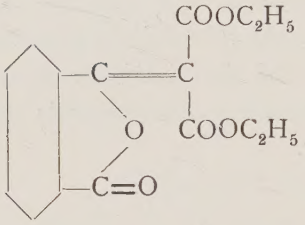
4) Annalen 236, 184.

5) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 1906. E. Siebert, Inaugural-Dissertation. Tübingen 1904.

Sowohl Bülow wie auch Wislicenus schrieben den entstandenen Estern gleichartige Struktur zu:



Phtalylacetessigester,

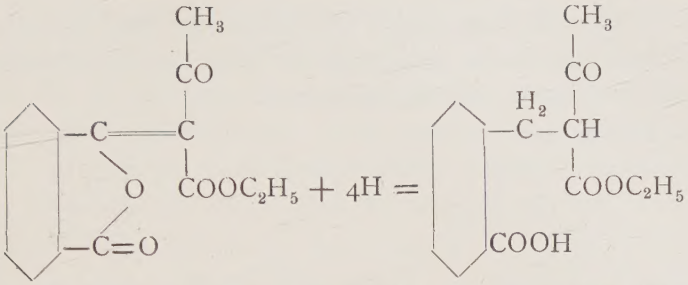


Phtalylmalonsäureester,

woraus man rückwärts auf die unsymmetrische Struktur des angewandten Phtalylchlorids schliessen durfte.

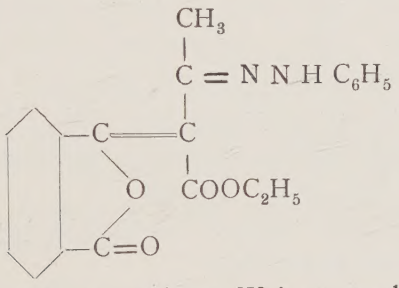
Um den Konstitutionsbeweis für die aufgestellte Formel zu bringen, machte Bülow zunächst Spaltungsversuche. Diesen zufolge zerfällt das Molekül an der Stelle der doppelten Bindung, und zwar bildet sich beim Kochen mit Wasser: Phtalsäure, und beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung: Phtalsäurediamid und Phtalimid neben Acetessigester.

Der genauere Nachweis, dass die Zusammensetzung dem obigen Formelbilde entspricht, d. h. dass der Phtalylacetessigester ein α-disubstituierter Acetessigester ist, konnte weiterhin durch folgende Versuche geführt werden. Durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure liess sich der neue Ester zu einem monosubstituierten Acetessigester, der Benzyl-acetessigester-o-carbonsäure, reduzieren:



Beide Körper wiesen einen wesentlichen Unterschied in ihrem Verhalten Hydrazinabkömmlingen und Hydroxylamin gegenüber auf.

Der Phtalylacetessigester lässt sich mit Phenylhydrazin zu einem Phenylhydrazon



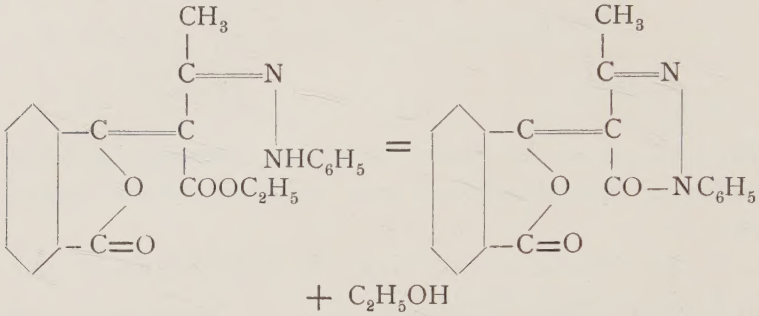
zusammenlegen. In analoger Weise entstehen das Oxim und das Semicarbazon.

Diese Reaktion verläuft ähnlich der von Knorr[1]) beobachteten Einwirkung von Phenylhydrazin auf den gleichfalls α-disubstituierten α-Dimethylacetessigester. Es bildet sich dabei das Phenylhydrazon des α-Dimethylacetessigesters. Man erkennt daraus, dass die beiden labilen Wasserstoffatome aus dem Acetessigesterrest verschwunden sind und dafür der Phtalylrest mit dem α-C-Atom durch doppelte Bindung verknüpft ist. Wäre das nicht der Fall, so würde, wie weiter unten gezeigt wird, die Kuppelung mit Phenylhydrazin unter Ringschluss zu einem Pyrazolonderivat vor sich gegangen sein.

1) Annalen 238, 166.

Die von Knorr dargestellten Condensationen des α-Dimethylacetessigesters liessen sich durch stärkeres Erhitzen im Ölbad zu diesen Ringen zusammenschliessen.

Der Formel:



$+ C_2H_5OH$

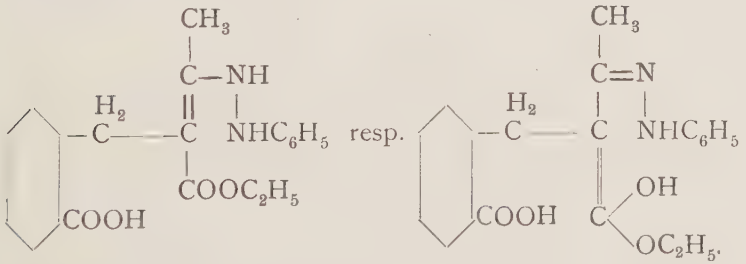
nach sollte man es auch vom Phtalylacetessigesterphenylhydrazon erwarten. Trotz verschiedener Versuche konnte dieses Verhalten nur beim Hydroxylaminderivat konstatiert werden. Liess man die Componenten nach der Schiff'schen Methode [1]) unter Zusatz von Anilin einwirken, so wurde das entsprechende Isoxazolon erhalten.

Anders dagegen verhält sich die Benzylacetessigester-o-carbonsäure.[2])

Nach den Untersuchungen von Michael,[3]) Freer,[4]) Brühl,[5]) Perkin sen.,[6]) v. Pechmann[7]) und Claisen[8]) über Acetessigester, die im Gegensatz zu Nef[9]) der Ansicht sind, dass dem Acetessigester — und damit auch seinen Monosubstitutionsderivaten — die Ketoform zuzuschreiben ist, ergibt sich für diese neue Säure die obige Formel. (Seite 9.)

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XVIII 2731.
2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXXVIII 1907.
3) Journ. f. prakt. Chem. 37, 473; 45, 580; 46, 189.
4) Journ. f. prakt. Chem. 47, 236.
5) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 25, 366.
6) Journ. chem. Soc. 61. 801, 808, 838.
7) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 25. 1040.
8) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 25. 1760, 1778. Annalen 277, 162.
9) Annalen 266, 52. 276, 200. 277, 59.

Condensierte man mit Phenylhydrazin, Semicarbazid oder Hydroxylamin, so bildeten sich sofort, ohne dass Zwischenprodukte isoliert werden konnten, Abkömmlinge von Pyrazolonen resp. Isoxazolonen. Geht nämlich der Acetessigester oder seine Monosubstitutionsprodukte solche Verbindungen ein, bei denen als Endreaktion Ringschluss entsteht, so verhalten sie sich, als wenn sie den Complex — C (OH) = CH — CO— besitzen. Es sei dabei erinnert an die v. Pechmann-schen Synthesen von Cumarinderivaten,[1]) an die Knorr-schen,[2]) Conrad- und Limpach'schen[3]) und Besthorn- und Bywanck'schen[4]) Versuche aus Acetessigester und primären aromatischen Aminen Chinolinderivate zu erhalten. Nach den Erfahrungen dieser Forscher muss man annehmen, dass je nachdem das H-Atom an das O-Atom der Acetyl- oder an das O-Atom der Carboxylgruppe wandert, zwei verschiedene hypothetische Zwischenprodukte und damit auch Endprodukte entstehen können. Als Beispiel diene die Einwirkung von Phenylhydrazin. Es kann sich dabei als nicht isolierbarer Körper entweder das Phenylhydrazid oder das Phenylhydrazon bilden,




Welches von den beiden man als entstanden anzunehmen

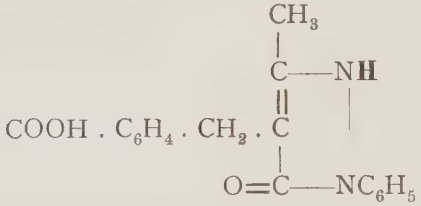
1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 16, 2119; 17, 929, 1646, 2129, 2187; 30,277; 32, 3681, 3690, 3696, 3699. Ferner Hollerith, Inaugural-Diss. Tübingen 1902.

2) Ann. 236, 122. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 27, 1169

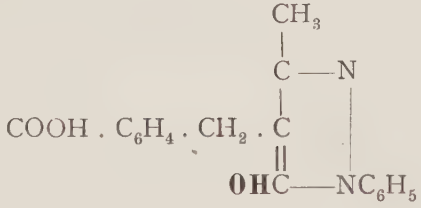
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 20, 944; 21, 523, 1655; 24, 2990.

4) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 31, 798.

hat, hängt von den Reagentien ab, die weiter auf den fertigen Ring, in diesem Fall 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-o-carbonsäure-5-[pyrazolon][1]) einwirken; denn da man das H-Atom in diesen Ringen als ein „labiles" auffassen muss, kann diese Verbindung bald in dieser Form:



bald in jener:



reagieren.

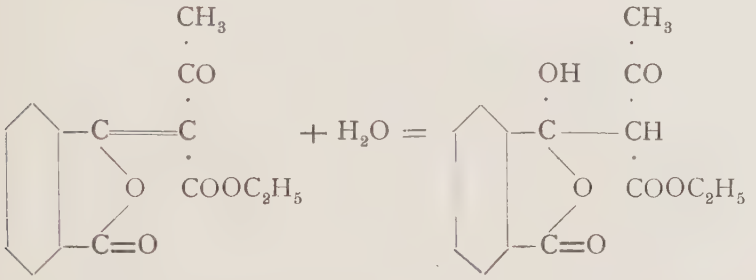
Der Grund, dass die intermediären Kuppelungen im Gegensatz zu den analogen Phtalylacetessigesterverbindungen sofort Alkohol abspalten, muss also in dem Vorhandensein des labilen H-Atomes gesehen werden.

Wie schon früher erwähnt, stellten Pechmann und seine Schüler aus Acetessigester und seinen monosubstituierten Derivaten Cumarinabkömmlinge dar und zwar durch Behandlung mit mehrwertigen Phenolen und wasserentziehenden Mitteln. Versuche, disubstituierte Ester zu diesen Verbindungen zu vereinigen, sind meistens vergeblich gemacht worden.[2]) Obgleich daher von vornherein wenig Aussicht war, aus Phtalylacetessigester Cumarine synthetisieren zu kön-

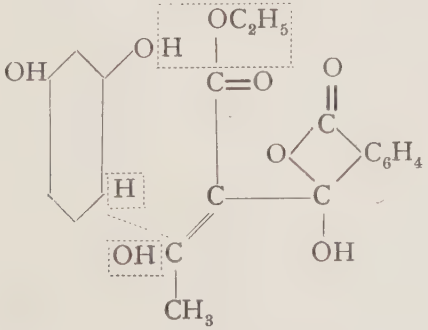
1) Eibner, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges: 36, 2687; A. Michaelis, Ber. 31, 2907; Michaelis und Römer, Ber. 31, 3193; Michaelis und Pasternack, Ber. 32, 2398; Bülow, Ber. 32, 197.

2) Hollerith, Inaugural-Dissertation. Tübingen 1902.

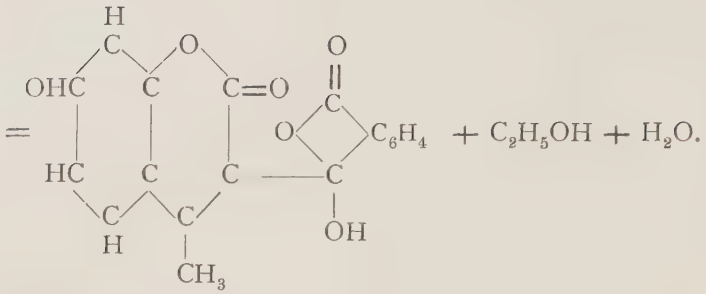
nen, entstanden doch, wenn man die Componenten in eisessigsaurer Lösung mit trockenem HCl-Gas zu kuppeln versuchte, schön krystallisierte Verbindungen. Die Reaktion kam dadurch zu Stande, dass aus dem Ester durch Wasseranlagerung ein hypothetisches Zwischenprodukt entstand, das ein monosubstituierter Diketosäureester war, nämlich der α-Phtalylaldehydsäure-[acetessigester]:[1])



Das H-Atom der Methingruppe ist äusserst labil, es tritt — unter den Bedingungen, bei welchen die Operation vorgenommen wurde — an das O-Atom der Acetylgruppe. Der Ringschluss findet dann nach folgender Formel statt (als Beispiel ist Resorcin genommen):



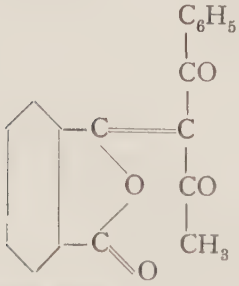
1) C. Bülow, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 477.



Man gelangte zu einem 3-o-Phtalylaldehydsäure-4-methyl-7-oxy-[Cumarin].

Im Anschluss an die Untersuchungen des Phtalylacetessigesters dehnte C. Bülow weiter diese Arbeiten auf Körper aus, die allgemein die Atomgruppe —CO—$CH_2$—CO— enthalten. In Gemeinschaft mit B. Koch wurde im Jahre 1903 die Einwirkung des Phtalylchlorids auf Diketone und zwar auf Benzoylaceton geprüft.[1]) Dieses Phenylparaffindiketon von der Formel $C_6H_5COCH_2COCH_3$, auch Acetylacetophenon genannt, wurde deshalb zuerst genommen, weil es sich von den aliphatischen 1 . 3 Diketonen dadurch auszeichnet, dass es in fester krystallinischer Form erhalten wird und weil es ferner bedeutend beständiger ist als jene.

Die Reaktion verlief analog der Phtalylacetessigester-Synthese. 1 Mol. Phtalylchlorid vereinigt sich mit 2 Molen Natriumbenzoylaceton unter Abscheidung von 2NaCl und Regeneration von 1 Mol. Benzoylaceton zu einem Mol.:



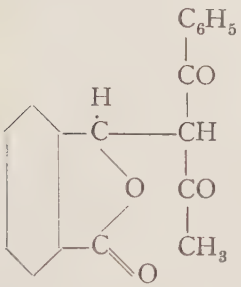
Phtalylbenzoylaceton.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37, 577. Berthold Koch, Inaugural-Dissertation. Tübingen 1903.

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Struktur wurde erstens wieder durch Spaltung mit Wasser und Ammoniak erbracht: es entstehen dabei Phtalsäure und Benzoylaceton resp. Phtalsäurediamid und Benzoylacetondiamin.

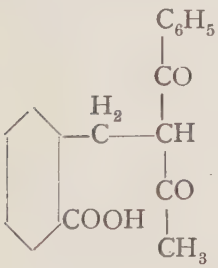
Zweitens bildet sich bei der Condensation des neuen Kombinationsproduktes mit den entsprechenden Basen: das Diphenylhydrazon, Dioxim und Disemicarbazon. Das beweist genauer, dass wir es in diesem Fall mit einem α-disubstituierten Diketon zu tun haben. Wäre nämlich den beiden Ketogruppen ein labiles H-Atom benachbart, so hätte diese Reaktion unter denselben Bedingungen cyklische Derivate ergeben und zwar Pyrazole und Isoxazole.

Die Reduktion erfolgte in zwei Stufen durch Anlagerung von 2H zu:



Phtalidylbenzoylaceton,

durch Anlagerung von 4H zu:



Benzoylaceton-benzyl-o-carbonsäure.

Die beiden Verbindungen erwiesen sich als monosubstituierte Diketone. Bei der Vereinigung mit Hydrazinen entstehen glatt Pyrazole, bei der Einwirkung von Hydroxylamin

Isoxazole. Das erste Reduktionsprodukt wurde im Gegensatz zum zweiten — das eine Carboxylgruppe enthält — von verdünnter $Na_2CO_3$-Lösung nicht aufgenommen.

Auch die Condensation des Phtalylbenzoylacetons mit mehrwertigen Phenolen gelang leicht in Eisessig mit HCl-Gas. Ähnlich wie beim Acetessigesterderivat muss man ebenfalls hier die Bildung eines intermediären Körpers annehmen, der eine nur monosubstituierte Methylengruppe enthält. Das Kombinationsprodukt ist ein 1 . 4 - Benzopyranol. (Die Formel wird später gegeben werden.)

Dieses waren kurz die Erfahrungen, die man über den Phtalylacetessigester und das Phtalylbenzoylaceton gemacht hat. Es war nun für die Chemie dieser Verbindungen von höchstem Interesse auch die Einwirkung von Phtalylchlorid auf ein rein aliphatisches Diketon — das Acetylaceton — kennen zu lernen.

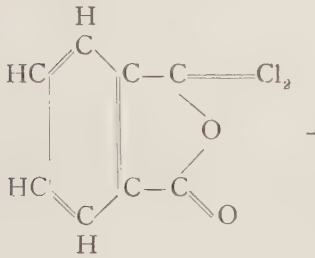
Das Acetylaceton unterscheidet sich vom Benzoylaceton zunächst durch seinen Aggregatzustand; es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die durch Wasser verhältnismässig leicht in Aceton und Essigsäure gespalten wird. Seine Formel: $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$ weist im Gegensatz zum Benzoylaceton ($C_6H_5COCH_2COCH_3$) das Bild eines vollständig symmetrisch zusammengesetzten Moleküls auf. Es ist ausserdem das erste Glied einer homologen Reihe. Dass gerade diese Glieder häufig abweichende Eigenschaften von den höheren Homologen besitzen, ist eine bekannte Erscheinung.[1])

1) Vergl. Bülow-Schlotterbeck, Über das Anilinazoacetylaceton und seine Abkömmlinge. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 2187 und Schlotterbeck, Inaugural-Dissertation. Tübingen 1902.

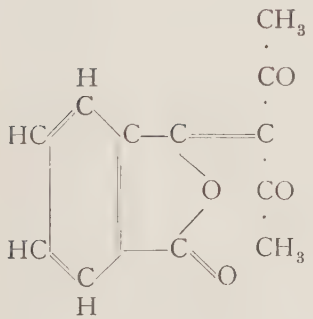
# Theoretischer Teil.

## Einwirkung von Phtalylchlorid auf Acetylaceton.

Lässt man Phtalylchlorid auf in Äther suspendiertes Natriumacetylaceton einwirken, so verläuft die Reaktion zum Teil in normaler Weise d. h. es bildet sich Phtalylacetylaceton:

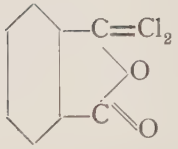


$+ 2CH_3\,CO\,CH\,Na\,CO\,CH_3 =$

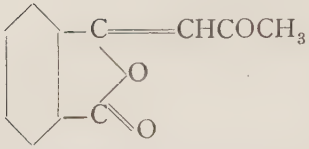


$+ CH_3CO\,CH_2\,COCH_3 + 2NaCl,$

zum Teil aber verläuft die Reaktion anomal, indem das Säurechlorid auf das freie Acetylaceton einwirkt. Hierbei bildet sich zunächst unter Abspaltung von Acetylchlorid und Salzsäure Phtalylacetonylen (Acetonylenphtalid):

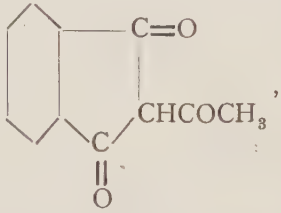



$+ CH_3COCH_2COCH_3 =$




$+ CH_3COCl + HCl.$

Das Acetonylenphtalid lagert sich jedoch sofort, vermutlich unter dem Einfluss von unverändertem Natriumacetylaceton, in das β-Acetyl α . γ . Diketohydrinden[1]) um:




während das Acetylchlorid in Essigsäure übergeht. Ausserdem ist unter den Endprodukten noch Phtalsäure nachzuweisen.

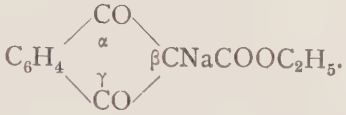
Es bilden sich also bei der Einwirkung von 1 Molekül Phtalylchlorid auf 2 Moleküle Acetylaceton vor allem Phtalylacetylaceton und β-Acetyl-α . γ . Diketohydrinden, dann aber auch in Nebenreaktion: Phtalsäure und Essigsäure; und 1 Molekül Acetylaceton wird zurückgewonnen.

### β-Acetyl α, γ.-Diketohydrinden.

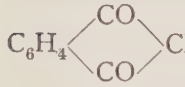
Bevor mit der eigentlichen Untersuchung des Phtalylacetylacetons begonnen wurde, wurden noch einige Versuche zur weiteren Charakterisierung des β-Acetyl α, γ-Diketohydrindens unternommen.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 27, 104.

Dieser interessante Körper ist ein Ketoderivat des Diketohydrindens, das zuerst von W. Wislicenus[1]) dargestellt wurde. Wislicenus erhielt es durch die Einwirkung von Natrium auf ein molekulares Gemisch von Phtalsäure und Essigester in Form der Natriumverbindung:



Aus ihr wurde durch Verseifung in alkalischer Lösung unter $C_2H_5OH$ und $CO_2$ Abspaltung das Diketohydrinden

 erhalten.

Zu gleichen Endprodukten gelangten S. Gabriel[2]) und Albert Neumann durch Umlagerung der Phtalylessigsäure mit Natriumalkoholat, und als Felix Nathanson[3]) diese Reaktion auf Benzal- und Aethylidenphtalid übertrug, gewann er β-Phenyl bezw. β-Methyl substituiertes α.γ.-Diketohydrinden.

Endlich stellte Ernst Schwerin[4]) durch Einwirkung von Ketonen auf Phtalsäureester die bis dahin unbekannten Ketoderivate des Diketohydrindens her. Sein $C_6H_4(CO)_2CHCOCH_3$ ist nach Schmelzpunkt, Analyse und Eigenschaften identisch mit der von mir aus Phtalylchlorid und Acetylaceton neben Phtalylacetylaceton gewonnenen Verbindung.

Was die Eigenschaften dieses Triketons betrifft, so ist anzunehmen, dass es darin mit dem von Emil Fischer und Carl Bülow[5]) aus Benzoylchlorid und Natriumbenzoylaceton zuerst dargestellten Acetylbenzoylmethan

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 593 und Annalen 246, 347.
2) Ber. d. d. Chem. Ges. 26, 951.
3) Ber. d. d. Chem. Ges. 26, 2576.
4) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 27, 104.
5) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 18, 2133.

$(C_{10}H_9O_2)COC_6H_5$ (Schmelzpunkt 101—102°) Analogien zeigt, denn Claisen[1]) erteilt diesem in einer späteren Untersuchung über seine Konstitution eine Formel, die genau der des Acetyldiketohydrindens entspricht:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup \overset{+}{C}HCOCH_3$$

Dass das Acetylbenzoylmethan ein am C-Atom benzoyliertes Benzoylaceton ist, beweist seine Spaltbarkeit durch Alkalilauge in Essigsäure und Dibenzoylmethan. Es ist eine starke in Alkalicarbonaten leicht lösliche Säure.

Das darin befindliche mit einem + bezeichnete H-Atom ist labil. Es ist Claisen[1]) gelungen, durch Kochen mit Alkohol das Triketon in ein Isomeres vom Schmelzpunkt 80°—90° überzuführen, das sich in chemischer Hinsicht wesentlich vom Ausgangskörper unterscheidet. Es verhält sich wie eine neutrale Substanz, bildet keine Salze und ist daher auch an sich unlöslich in wässerigen Alkalien und Alkalicarbonaten. Bei längerer Berührung damit löst es sich zwar auf, aber unter Umwandlung, denn die Lösungen enthalten wieder Salze des ersten Körpers. Das Acetyldibenzoylmethan existiert also in 2 Formen: die erste ist die Diketohydroxylform, die zweite die Triketoform. Nur das saure, nicht das neutrale Isomere gibt mit Alkohol und Eisenchlorid eine Rotfärbung, so dass man auch in dieser Reaktion ein sicheres Mittel hat, um die An- oder Abwesenheit der Diketohydroxylform zu erkennen.

Das Triketon, das ich bei meiner Arbeit erhielt, war löslich in Alkalien und zeigte die Eisenchloridreaktion; ein zweites Isomeres trat nicht auf.

1) Annalen 277, 184. 291, 25.

**Monoxim des β-Acetyl-α,γ-Diketohydrindens.**

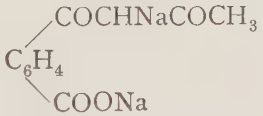
Von seinen Versuchen, Condensation des Diketohydrindens mit Hydroxylamin darzustellen gibt Schwerin[1]) nur an: „die Darstellung eines Trioxims gelang nicht". Der von mir nun vorgenommenen monomolekularen Einwirkung von Hydroxylamin auf das Triketon stellten sich keine Schwierigkeiten entgegen. Die Kuppelung fand in alkoholischer Lösung bereits in der Kälte statt zu Acetyldiketohydrindenmonoxim.

$$C_6H_4(CO)_2CHCOCH_3 + H_2NOH = H_2O + C_6H_4(CO)_2CHC = NOH \,.\, CH_3.$$

**Einwirkung von Alkalien auf β-Acetyl-α,γ-Diketohydrinden.**

β-Acetyl-α,γ-Diketohydrinden löst sich in Kalilauge und Natriumcarbonat mit gelber Farbe. Ich konnte nun feststellen, dass sich in Wasser aufgeschlämmtes Acetyl-Diketohydrinden, wenn man zum Schluss die Temperatur auf 70—80° erhöht, glatt mit Kalilauge titrieren lässt. Dabei kommt ein Molekül Säure auf ein Molekül Base.

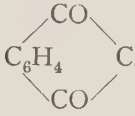
Essigsäure fällt aus dieser Lösung wieder das Ausgangsmaterial. Die dabei entstehende Natriumverbindung musste ohne Zweifel eine andere Struktur haben als die, die Schwerin[2]) durch die Einwirkung von Phtalsäureester, Aceton und Natrium erhalten hat. Diesem Salz, das zunächst eine bräunlich-gelbe Farbe hatte, dann an der Luft schnell schmutzig braun wurde und nach einiger Zeit zerfloss, schreibt Schwerin die Formel:

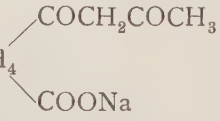


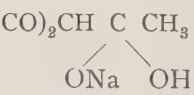
zu. Die Natriumverbindung, die durch Einwirkung von 1 Mol.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37, 106.
2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 27, 105

NaOH auf ein Molekül Diketohydrinden erhalten wurde — sie wurde dargestellt durch Fällung mit der berechneten Menge NaOH, gelöst in Alkohol, aus einer heissen alkoholischen Solution des Triketons — zeigte schon äusserlich andere Eigenschaften. Sie krystallisiert aus ihrer Lösung in gelben büschelförmig angeordneten Nädelchen, die an der Luft haltbar sind. Aus der wässerigen Lösung des Salzes fällt Kohlensäure nichts, Essigsäure und Salzsäure das Acetyldiketohydrinden. Nach der von Wislicenus erhaltenen Natriumverbindung vermutete ich, dass ein Salz von der Formel $C_6H_4(CO)_2CNaCOCH_3$ resp. $C_6H_4(CO)_2C = CO\,Na\,CH_3$ entstanden wäre. Das war aber nicht der Fall. Die Natriumbestimmung und die Verbrennung stimmten auf eine Formel $C_{11}H_8O_3$ (Acetyldiketohydrinden) + NaOH. Für diese Bruttoformel kommen drei Isomere in Betracht:

I.  + 1 Molekül $H_2O$ als Krystallwasser,

II. eine Aufspaltung:  ,

III.  durch Addition von NaOH.

Formel I ist hinfällig, da kein Krystallwasser nachgewiesen werden konnte. Nach zweistündigem Erhitzen auf 110° konnte ein Gewichtsverlust nicht festgestellt werden.

Ob die Formel II oder III dem Natriumsalz zukommt, ist schwer zu entscheiden. Da $CO_2$ aus der wässerigen Lösung nichts fällt, kann man auf die Anwesenheit einer COOH-Gruppe schliessen, andrerseits scheint aber diese Formel ausgeschlossen, weil die Sprengung des Fünferringes kaum so leicht möglich sein wird, und weil durch Säuren wieder das cyklische Keton gefällt wird.

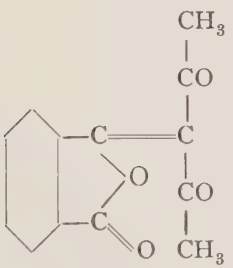
Für die Formel III spricht weiter die Tatsache, dass eine Anhäufung von Carbonylgruppen einen stark sauren Charakter verleiht, und daher das Ausbleiben der Fällung des Natriumsalzes mit $CO_2$ nicht so ganz unerklärlich ist. Dass das Acetyldiketohydrinden in der Tat stark sauer ist, ersieht man daraus, dass es aus einem Gemisch von KJ und $KJO_3$ J frei macht, das mit $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert werden kann. Einem Molekül Hydrindenderivat entspricht dabei ein in Freiheit gesetztes Atom Jod. [Mohr'sche Methode auf Enol-Körper angewandt von O. Dimroth.[1])]

### Spaltungen des Phtalylacetylacetons.

#### 1) Mit Wasser.

Kocht man Phtalylacetylaceton mit Wasser bis zur vollständigen Lösung und destilliert den grössten Teil des Wassers ab, so kann man im Destillat Acetylaceton durch Bildung des schönen blauen Kupfersalzes nachweisen, während aus dem Destillationsrückstand weisse Nadeln krystallisieren, die durch ihren Schmelzpunkt, ihre Sublimationsfähigkeit und durch die Fluoresceïnreaktion als Phtalsäure erkannt werden.

Die Spaltung hat also in folgendem Sinne stattgefunden:




$$+ 2H_2O =$$

$$C_6H_4(COOH)_2 + CH_3COCH_2COCH_3.$$

1) Annalen 335, 31.

2) Mit Ammoniak.

Wird getrocknetes Ammoniakgas in eine kalte absolut alkoholische Aufschlämmung von Phtalylacetylaceton geleitet, so tritt bald vollständige Lösung unter Grünfärbung (?) ein. Beim Erkalten scheiden sich glänzende Krystalle von Phtalsäurediamid ab und bei weiterem Konzentrieren können Nadeln von Phtalimid isoliert werden.

Die Spaltung ist also wieder an der Stelle der doppelten Bindung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4(CO)_2 = C(CO\,.\,CH_3)_2 + 3\,NH_3 = C_6H_4(CO)_2(NH_2)_2 + C_6H_4(CO)_2\,NH + 2CH_3COCH_2COCH_3.$$

3) Mit Methylamin.

Die Spaltung mit Methylamin verläuft analog. Aus einer fluorescierenden Schmiere, die entsteht, wenn man Phtalylacetylaceton mit Methylamin im Rohr auf 100° erhitzt, konnten schöne Krystalle von Methylphtalimid erhalten werden, die sich identisch zeigten mit denen, die Graebe und Pictet[1]) aus Phtalimidkalium und Jodmethyl, und v. Pechmann[2]) aus der Einwirkung von Phtalimid auf die ätherische Diazolösung von Nitrosourethan gewannen.

$$C_6H_4(CO)_2 = C\,.\,(CO\,.\,CH_3)_2 + NH_2CH_3 = C_6H_4(CO)_2NCH_3 + CH_3COCH_2COCH_3.$$

4) Mit NaOH, $Na_2CO_3$, $NaHCO_3$ und $Ba(OH)_2$.

In NaOH ist Phtalylacetylaceton mit gelber Farbe leicht löslich. Bei sofortiger Behandlung, nach längerem Stehen oder nach dem Aufkochen konnten jedesmal Phtalsäure resp. Phalsaures-Natrium und Acetylaceton als Spaltungsprodukte nachgewiesen werden.

$Na_2CO_3$ und $NaHCO_3$ vermögen das Kombinationsprodukt in der Kälte nur wenig zu lösen; erst beim Kochen

1) Annalen 247, 302.

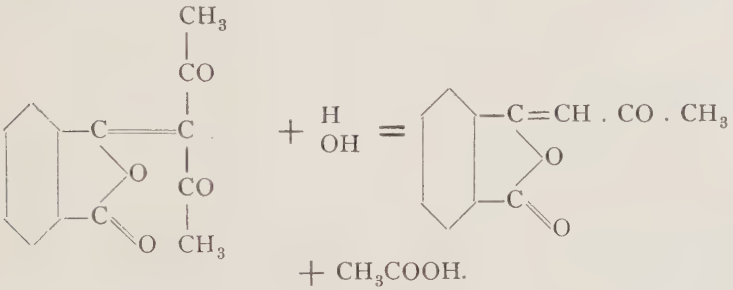
2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 28, 859.

tritt Lösung ein und zwar mit roter resp. gelbroter Farbe. Das Phtalylacetylaceton ist dabei auch wieder in Phtalsäure und Acetylaceton gespalten worden.

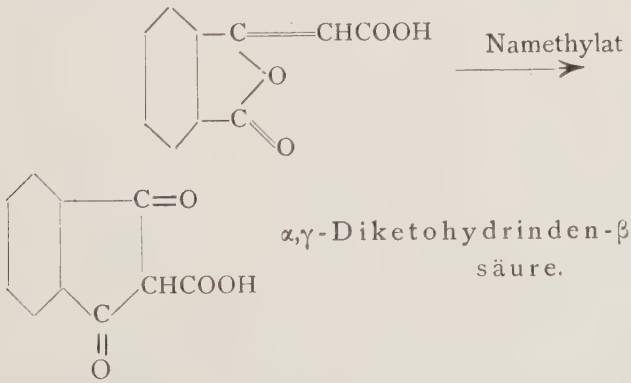
Der gleiche Zerfall des Moleküls tritt auch ein, wenn man den Körper mit $Ba(OH)_2$ aufkocht.

5) Mit conc. $H_2SO_4$.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt Phtalylacetylaceton unter geringer Erwärmung und Gelbfärbung auf. Giesst man diese Lösung in Eiswasser, so scheiden sich weisse Krystalle ab, die als Acetonylenphtalid angesehen werden müssen.



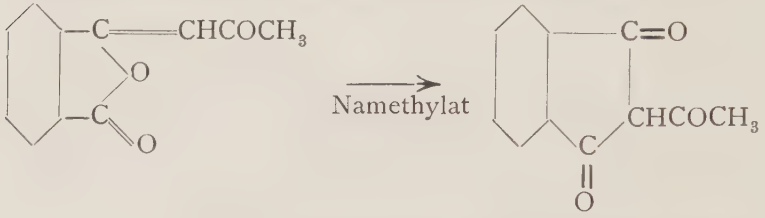
S. Gabriel[1]) erhielt durch Einwirkung von Natriummethylat auf Phtalylessigsäure α,γ-Diketohydrinden-β-carbonsäure:



α,γ-Diketohydrinden-β-carbonsäure.

1) Ber. der Deutsch. Chem. Ges. 26, 951.

Ist diese Umlagerung für Phtalidverbindungen allgemein gültig und die aufgestellte Formel des Spaltungsproduktes richtig, so musste unter dem Einfluss von Natriummethylat auch das Acetonylenphtalid umgelagert werden in β-Acetyl-α,γ-Diketohydrinden. Das war in der Tat der Fall:




β-Acetyl-α,γ-Diketohydrinden.

### Condensationen des Phtalylacetylacetons mit Hydrazinen, Semicarbazid und Hydroxylamin.

Um den Beweis für die Anwesenheit von Ketogruppen in dem Acetylacetonrest des Phtalylacetylacetons zu führen, wurden Condensationsversuche mit Hydrazin, Phenylhydrazin, Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin ausgeführt, jedoch meistens ohne den gewünschten Erfolg. Die Reaktion verläuft nämlich nach anderer Richtung hin, als man vom theoretischen Standpunkt aus anzunehmen geneigt ist. Es hat sich ergeben, dass das Phtalylacetylaceton an der Stelle der doppelten Bindung so überaus leicht spaltbar ist, dass in den meisten Fällen unter Abspaltung von Acetylaceton dabei Condensationen mit dem Phtalylrest eintreten. Nur bei der Kuppelung mit Hydroxylamin ist ein Monoxim des Phtalylacetylacetons erhalten worden. Ein Dioxim konnte trotz verschiedener Versuche nicht dargestellt werden.

### Condensation mit Hydrazin.

Lässt man Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf Phtalylacetylaceton einwirken, so entsteht $C_6H_4(CO)_2N \cdot NH_2$, das sich identisch erweist mit dem von Curtius und Foer-

sterling[1]) aus Phtalsäureanhydrid und Hydrazinhydrat dargestellten: β-Phtalylhydrazin, auch Diketophtalazin oder Benzorthopiperazon genannt.

Der Reaktionsverlauf ist folgender:

$$C_6H_4(CO)_2 = C(COCH_3)_2 + H_2N \cdot NH_2 \cdot aq =$$
$$C_6H_4(CO)_2 N \cdot NH_2 + CH_3COCH_2COCH_3 + aq.$$

### Condensation mit Phenylhydrazin.

Bei den verschiedensten Versuchen, eine Kuppelung mit Phenylhydrazin zu erhalten, ist es mir nur gelungen, so geringe Mengen eines schwach gelb gefärbten krystallinischen Körpers zu erhalten, dass sie zu keiner Analyse reichten.

### Condensation mit Nitrophenylhydrazin.

Durch Einwirkung von Nitrophenylhydrazin gelangte ich jedoch zu einem Körper, der gut krystallinisch und in genügender Ausbeute gewonnen werden konnte.

Der Analyse nach war seine Zusammensetzung $C_6H_4(CO)_2N.NHC_6H_4NO_2$. Pthalylnitrophenylhydrazid.

Also auch hier ist Abspaltung von Acetylaceton und Condensation mit dem Phtalylrest eingetreten:

$$C_6H_4(CO)_2 = C(COCH_3)_2 + H_2N \cdot NHC_6H_4NO_2 =$$
$$C_6H_4(CO)_2 N \cdot NHC_6H_4NO_2 + CH_3COCH_2COCH_3.$$

### Condensation mit Semicarbazid.

Auch Semicarbazid wirkt analog den Hydrazinen spaltend auf das Molekül Phtalylacetylaceton ein. Es entsteht dabei ein Phtalylsemicarbazid:

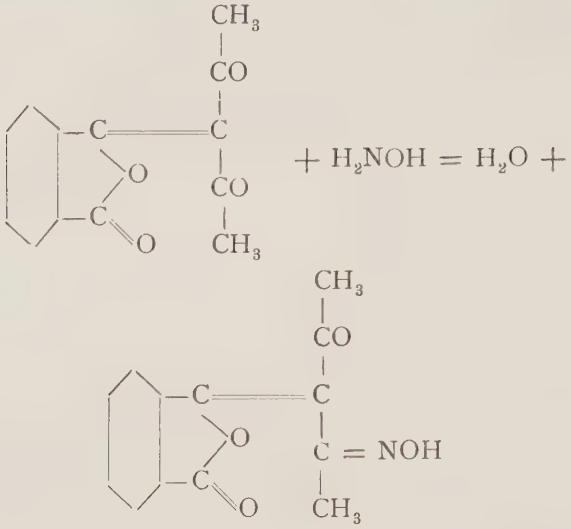
$$C_6H_4(CO)_2 = C(COCH_3)_2 + H_2N \cdot NHCONH_2 =$$
$$C_6H_4(CO)_2 N \cdot NHCONH_2 + CH_3COCH_2COCH_3.$$

### Condensation mit Hydroxylamin.

Anders dagegen reagiert Hydroxylamin. Lässt man dieses in der Kälte in geeigneter Weise auf das Diketon einwirken,

1) Journ. f. prakt. Chemie 51, 376.

so entsteht unter Austritt von 1 . $H_2O$ . Phtalylacetylacetonmonoxim



Um das Dioxim zu erhalten, liess ich in der Hitze in alkoholischer Lösung Hydroxylaminchlorhydrat einwirken. Die Lösung nahm dabei einen unangenehmen Geruch an. Auf Zusatz von Wasser schieden sich nach mehrwöchigem Stehen geringe Mengen eines krystallinischen Körpers aus, der vielleicht als Phtalylhydroxylamin [1]) seiner Eigenschaften wegen anzusprechen ist.

### Reduktion des Phtalylacetylacetons zu Acetylaceton-benzyl-o-carbonsäure.

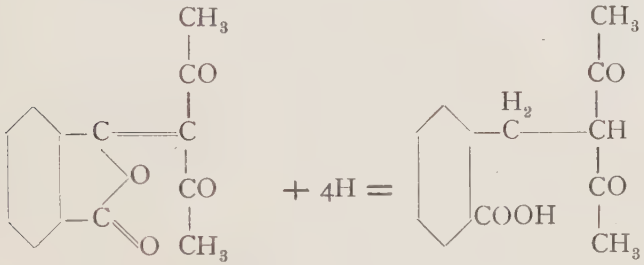
Die Reduktion wurde mit Zinkstaub und Eisessig vorgenommen:

Bringt man ein inniges Gemisch von Zinkstaub und Diketon mit Eisessig zusammen, so erwärmt sich die Masse auf 50°. Nachdem man das Gemisch ungefähr eine Stunde lang auf dieser Temperatur gehalten hat, filtriert man vom Zink-

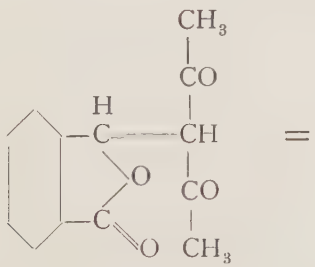
1) Annalen 205, 295. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 16, 1781.

staub ab und stellt das Filtrat mit einer bestimmten Menge Wasser und etwas Salzsäure versetzt zum Krystallisieren hin. Erst nach achttägigem Stehen scheiden sich schöne Krystalle des Reduktionsproduktes ab. Nach dieser Methode habe ich die besten Ausbeuten erhalten (68% vom angewandten Ausgangsmaterial). Erhitzt man höher bis der Eisessig siedet, so verringern sich die Ausbeuten beträchtlich. Scheinbar tritt also bei dieser Temperatur eine weitergehende Zersetzung ein, eine Erscheinung, die sich vielleicht aus der leichten Spaltbarkeit des Diketons erklären lässt.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:



Die Reduktion findet nur nach dieser Formelgleichung statt. Da die ausgeschiedenen Krystalle vollständig von $NaHCO_3$-Lösung aufgenommen werden, kann sich nebenher — analog der Reduktion des Benzoylacetonderivates in Benzoylaceton-benzyl-o-carbonsäure und Phtalidylbenzoylaceton [1]) kein



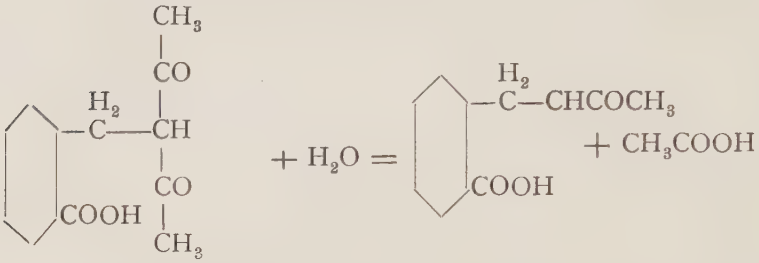
Phtalidylacetylaceton gebildet haben.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37, 579.

### Spaltungen der Acetylaceton-benzyl-o-carbonsäure.

#### 1) Mit KOH.

In einer alkalischen Lösung der Carbonsäure tritt durch Aufkochen eine Spaltung ein in: Benzylacetonortho-carbonsäure und Essigsäure.



Nach Schmelzpunkt, Löslichkeit und Analyse zu urteilen, ist es der gleiche Körper, den C. Bülow[1]) durch Spaltung der Benzylacetessigester-o-carbonsäure mit $Ba(OH)_2$ und E. Siebert[2]) durch Behandlung derselben Säure mit verdünnter HCl erhielt.

#### 2) Mit Ammoniak.

Leitet man einen langsamen Strom getrockneten Ammoniakgases bis zur Sättigung in eine absolut alkoholische Lösung der Carbonsäure ein, so scheidet sich nach mehrtägigem Stehen im Eiskeller ein fein krystallinischer Niederschlag aus, der sich als das Ammoniumsalz erweist. Eine Spaltung tritt also bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung der Acetylacetonbenzyl-o-carbonsäure mit Ammoniak nicht ein.

### Condensationen der Acetylacetonbenzyl-o-carbonsäure mit Hydroxylamin und Hydrazinen.

Da die Acetylacetonbenzyl-o-carbonsäure ein labiles H-Atom besitzt, so liefert sie bei der Condensation mit Hydro-

1) Annalen 236. 292.

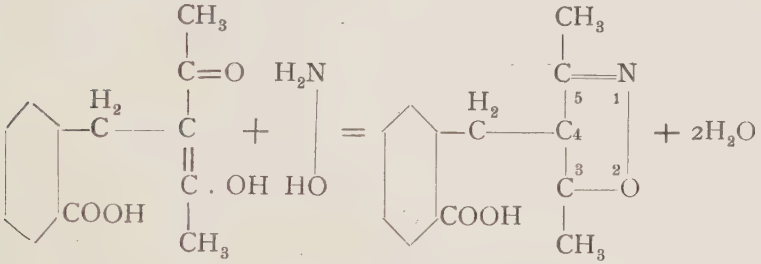
2) E. Siebert, Inaugural-Dissertation. Tübingen 1904.

xylamin, Hydrazin, Phenylhydrazin und Semicarbazid glatt Isoxazole resp. Pyrazole. Während bei der Vereinigung von unsymmetrischen Diketoverbindungen mit diesen Basen, je nachdem das H-Atom an die eine oder die andere Carbonylgruppe wandert, 2 Isomere nebeneinander entstehen, bildet sich bei der Kuppelung von symmetrischen Diketonen, also auch bei der Acetylaceton-benzyl-o-carbonsäure, nur ein Derivat.

### Einwirkung von Hydroxylamin.

Lässt man 1 Molekül Hydroxylamin unter geeigneten Bedingungen auf 1 Molekül Carbonsäure einwirken, so geht die Condensation sehr leicht vor sich. Die Ketoform der Säure geht über in die Enolform und unter Austritt von $2H_2O$ bildet sich ein Isoxazol und zwar das

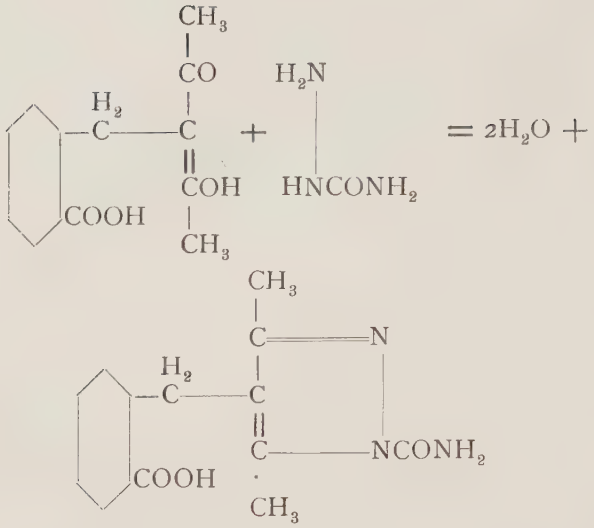
3 . 5-Dimethyl-4-benzyl-o-carbonsäure-[isoxazol]



Der Körper ist leicht löslich in verdünnter $Na_2CO_3$-Lösung, woraus er durch Kohlensäure nicht, wohl aber durch Essigsäure und Mineralsäuren gefällt wird, ein Beweis für die Anwesenheit der Carboxylgruppe.

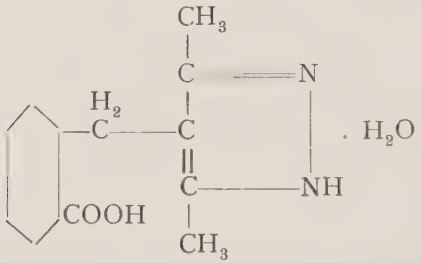
### Einwirkung von Semicarbazid.

In analoger Weise wie die Hydroxylamincondensation geht zunächst auch die Einwirkung von Semicarbazid auf die Carbonsäure vor sich.



Die Reaktion geht jedoch noch weiter: die Carbonamidgruppe wird abgespalten und es bildet sich das

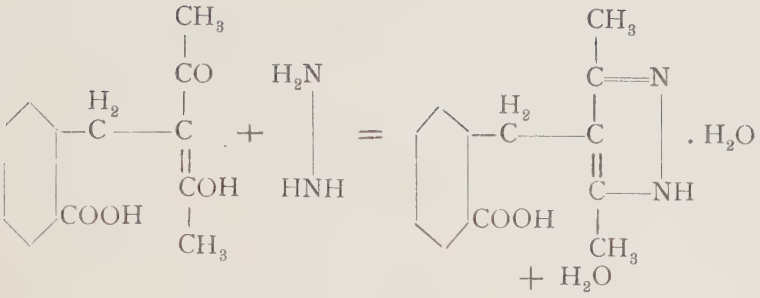
3,5-Dimethyl-4-benzyl-o-carbonsäure-[Pyrazol] mit einem Molekül Krystallwasser



Das Krystallwasser kann durch Erhitzen auf 110° abgespalten werden.

**Einwirkung von Hydrazinhydrat.**

Ist die Strukturformel des Condensationsproduktes mit Semicarbazid richtig, so muss dieselbe Verbindung erhalten werden, wenn man Hydrazin auf das Reduktionsprodukt einwirken lässt. Die Reaktion verläuft tatsächlich in diesem Sinne:



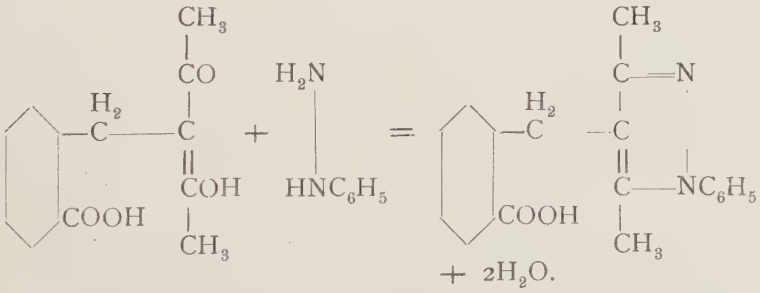
Es entsteht also wieder ein

3,5-Dimethyl-4-benzyl-o-carbonsäure-[Pyrazol] + $1H_2O$ als Krystallwasser.

Es zeigt sich in seinen Eigenschaften vollständig identisch mit dem aus Semicarbazid gewonnenen Pyrazolderivat.

### Einwirkung von Phenylhydrazin.

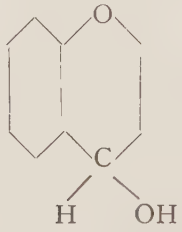
Auch das phenylsubstituierte Hydrazin tritt sehr leicht mit der Carbonsäure unter Austritt von $2H_2O$ zu einem Pyrazol zusammen und zwar bildet sich nach folgender Gleichung das 3,5-Dimethyl-2-phenyl-4-benzyl-o-carbonsäure-[Pyrazol]:



Die Anwesenheit der Carboxylgruppe lässt sich hier, wie auch bei der Hydrazin- und Semicarbazid-Condensation, ebenfalls nachweisen durch die Löslichkeit der Körper in $Na_2CO_3$- und $NaHCO_3$-Lösung.

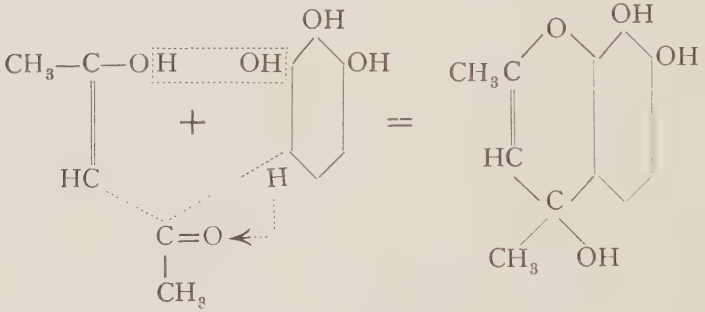
## Condensation von Phtalylacetylaceton mit mehrwertigen Phenolen.

Carl Bülow und seine Schüler[1]) fanden, dass bei der Einwirkung von 1 . 3-Diketonen auf mehrwertige Phenole mit Wasser entziehenden Mitteln, wie conc. $H_2SO_4$, Chlorzink und besonders Salzsäuregas Abkömmlinge des 1 . 4-Benzopyranols:



unter Austritt von ein resp. zwei Molekülen Wasser entstehen.

Als Beispiel für eine derartige Condensation möge die zwischen Acetylaceton und Pyrogallol dienen. Das Acetylaceton reagiert dabei in seiner Enolform.

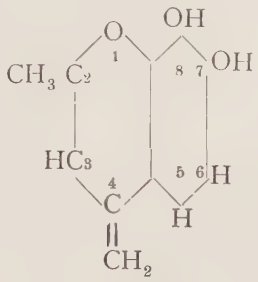


Derartige Moleküle sind nicht beständig, sie spalten nochmals ein Mol. Wasser ab, indem die neugebildete Hy-

---

1) Bülow und Wagner, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 34, 89.
Bülow und v. Sicherer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 34, 2368.
Bülow und Grotowsky, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 1519.
Bülow und Deiglmayer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37, 4528.

droxylgruppe mit einem H-Atom der Methylgruppe austritt. Es bildet sich dann eine Verbindung von folgender Formel:



Nach der Bülow'schen Nomenklatur ist es das

2-Methyl-4-anhydromethyl-7,8-dioxy-[1,4-Benzopyranol].

Die Benzopyranole vermögen an das Sauerstoffatom Säure zu addieren; es bilden sich dabei die sogenannten Oxoniumsalze,[1]) die sich durch schöne Krystallisation auszeichnen.

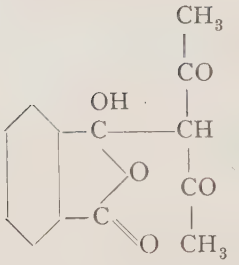
Bei diesen Condensationen zu Benzopyranolen spielt das reaktionsfähige H-Atom der Methylengruppe eine Hauptrolle.

Da Phtalylacetylaceton kein labiles H-Atom besitzt, so bildet sich durch Wasseranlagerung ein hypothetisches Zwischenprodukt, ein monosubstituiertes Diketon. Diesem Diketon muss man eine analoge Konstitution zuschreiben, wie sie Bülow[2]) dem Phtalylaldehydsäure-[acetessigester], der intermediär bei der Einwirkung von Phtalylacetessigester auf Resorcin entsteht, zuerteilt, nämlich:

---

1) Baeyer. Chem. Centralblatt 1900. II, 313.

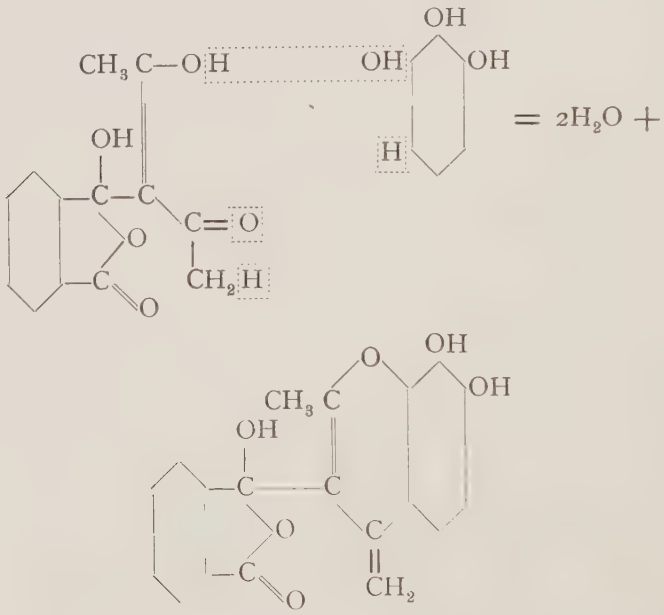
2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 477. Vergl. auch Seite 10.



Phtalylaldehydsäure-acetylaceton.

Dieses vermag wieder in der Enolform mit Phenolen zu reagieren. An welche Carbonylgruppe das H-Atom tritt, bleibt infolge des symmetrischen Baues dieser Verbindung gleich, es wird stets nur eine Condensationsmöglichkeit vorhanden sein.

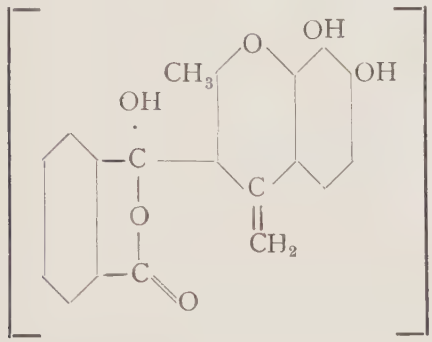
Die von mir vorgenommene Kuppelung mit Pyrogallol hat demnach folgenden Verlauf:



Da als Condensationsmittel Salzsäuregas angewendet wurde, bildet sich das Hydrochlorid des Benzopyranols,

das der Analyse zufolge noch mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser erhalten wird.

Es ist also das Endprodukt: das Hydrochlorid des 2-Methyl-3-phtalylaldehydsäure-4-anhydromethyl-7,8-dioxy-[1,4.Benzopyranols]



$HCl \cdot 1^1/_2 H_2O$.

Da beim Erhitzen die HCl-Additionsprodukte leicht die Säure abspalten, kann eine Krystallwasserbestimmung nicht vorgenommen werden. Dass eine Krystallisation mit Wasser stattfindet und die an und für sich merkwürdige Tatsache, dass es mit einer gebrochenen Zahl Moleküle geschieht, haben Bülow und seine Mitarbeiter häufiger bei Benzopyranolen gefunden.

Das Salz krystallisiert in dunkelroten, glänzenden Nadeln, die an der Luft leicht matt und rotbraun werden, eine Erscheinung, die durch die leichte Zersetzlichkeit des Hydrochlorids bedingt wird. Um stimmende Analysenzahlen zu bekommen, sind die Bestimmungen nach 3—4stündigem Trocknen zwischen zwei Tontellern auszuführen.

Die Konstitution des Cumarins,[1]) das Bülow durch Condensation von Phtalylacetessigester mit Resorcin erhielt, ist durch die Tatsache bewiesen, dass es sich in verdünnter Sodalösung löst und durch $CO_2$ wieder ausgefällt

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 477.

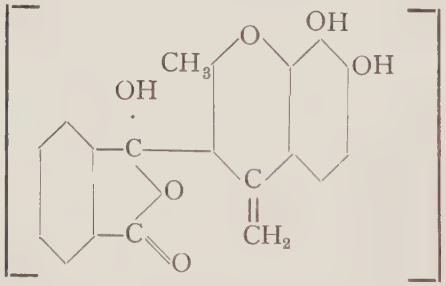
wird. Es kann daher keine Carboxylgruppe enthalten; es muss aber mehr als eine Hydroxylgruppe besitzen.[1])

Das Hydrochlorid des Benzopyranols ist in Dinatriumcarbonatlauge mit tiefblauer Farbe, die nach einigem Stehen in grün und schwarz übergeht, sehr leicht löslich. Beim Einleiten von Kohlensäure färbt sich die Flüssigkeit rot; ein Niederschlag tritt nicht auf. Die Base scheint in Wasser mit roter Farbe löslich zu sein. Mononatriumcarbonatlauge nimmt das Salz nur schwierig auf.

Ein genauer Konstitutionsbeweis wurde nicht geführt. Immerhin ist aber wohl anzunehmen, dass der Körper die obige Struktur besitzt, d. h. die analoge zu der des von Bülow dargestellten Phtalylaldehydsäure-Cumarinderivates.[2])

Da die pikrinsauren Salze der Benzopyranole meist gut krystallisiert und vor allem sehr beständig zu sein pflegen, wurde noch das Pikrat hergestellt. Versetzt man eine alkoholische konzentrierte Lösung des Hydrochlorids mit der berechneten Menge Pikrinsäure — ebenfalls in Alkohol gelöst — so scheiden sich nach einiger Zeit orange Krystalle aus: das

Pikrat des 2-Methyl-3-phtalylaldehydsäure-4-anhydromethyl-7,8-dioxy-[1,4-Benzopyranols]




$C_6H_2(NO_2)_3$ OH.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 477.
2) Vergl. Seite 10.

# Experimenteller Teil.

## Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumacetylaceton.

In einem Rundkolben werden in 300 ccm absoluten Äther 4,65 gr Natriumdraht gepresst. Darauf gibt man 20 gr Acetylaceton hinzu und versieht den Kolben mit einem Rückflusskühler. Die Masse gerät so heftig ins Sieden, dass man zu Anfang die Reaktion durch äusseres Kühlen mässigen muss. Später erwärmt man auf einem Wasserbad, bis alles Natrium in die weisse Natriumverbindung des Acetylacetons übergegangen ist, was ungefähr 3 Stunden in Anspruch nimmt. Nach dem Erkalten wird vom Äther abgenutscht und der weisse Niederschlag in einer Reibschale fein gepulvert. Sollten noch einige Stückchen Metall vorhanden sein, so sind diese sorgfältigst zu entfernen, da sie den weiteren Verlauf der Reaktion sehr ungünstig beeinflussen. Das Natriumsalz wird nun in 400 ccm absoluten Äther aufgeschlämmt und in einem grossen von aussen gekühlten Becherglas unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 20,3 gr Phtalylchlorid in der doppelten Menge absoluten Äthers versetzt. Die Masse färbt sich dabei gelblich. Nach eintägigem Stehenlassen im Eiskeller filtriert man den ausgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Äther aus und bringt ihn in anderthalb Liter Eiswasser. Es geht dabei alles in Lösung bis auf das gebildete Phtalylacetylaceton. Da sich der Nieder-

schlag in Wasser leicht zusammenballt, kann man nur durch längeres kräftiges Turbinieren eine vollständige Lösung der wasserlöslichen Bestandteile herbeiführen.

Aus dem eingeengten ätherischen Filtrat scheidet sich noch eine weitere Menge Phtalylacetylaceton ab. Die Gesamtausbeute betrug 14 gr. Krystallisiert man das Rohprodukt aus Alkohol oder Eisessig um, so erhält man je nach der Menge des angewandten Lösungsmittels weisse Nadeln oder rhombische Blättchen, die bei 129° schmelzen. Phtalylacetylaceton ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich, selbst in heissem Ligroin. Die Verbrennungen gaben folgende Resultate:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes

I. 0,139 gr Substanz gaben 0,346 gr $CO_2$ und 0,0557 gr $H_2O$
II. 0,1553 gr Substanz gaben 0,385 gr $CO_2$ und 0,061 gr $H_2O$
d. i. für $C_{13}H_{10}O_4$ = 230 Mol. Gew.

| gefunden: | | berechnet: |
|---|---|---|
| I. | II. | |
| C = 67,89% | C = 67,61% | C = 67,82% |
| H = 4,5% | H = 4,4% | H = 4,35% |

Die vom ausgeschiedenen Phtalylacetylaceton abfiltrierte gelbe wässerige Flüssigkeit wurde, da sich durch Einleiten von Kohlensäure nichts abscheiden liess, mit Salzsäure übersättigt, wobei ein gelblich gefärbter Niederschlag ausfällt. Krystallisiert man ihn aus siedendem Alkohol um, so scheidet sich die Substanz in schönen, gelben, prismatischen Nadeln ab. Versetzt man die alkoholische Mutterlauge mit Wasser, so fällt eine weisse Verbindung heraus, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in die gelbe übergeht. Beide schmelzen gleichmässig bei 110—110,5°. Der Schmelzpunkt und die Eigenschaften charakterisieren ihn als β-Acetyl-α,γ-Diketohydrinden.[1]) Es löst sich in Eisessig, Al-

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 27, 104.

kohol, Benzol und Äther verhältnismässig gut auf. Um stimmende Analysenzahlen zu bekommen, ist es, fein zerrieben, 3—4 Stunden lang bei 90° zu trocknen.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1463 gr Substanz gaben 0,3763 gr $CO_2$ und 0,0524 gr $H_2O$
d. i. für $C_{11}H_8O_3$ = 188 Mol. Gew.

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| C = 70,15% | C = 70,21% |
| H = 4,02% | H = 4,25%. |

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die durch Gefrierpunktserniedrigung vorgenommen wurde, hatte folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,30925 gr
Angewandtes Benzol als Lösungsmittel: 31,3 gr
Gefrierpunktserniedrigung: $\triangle$ = 0,294°
d. i. für obige Formel

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| M = 171 | M = 188. |

**Verarbeitung der ätherischen Lösung.**

Nach Entfernung des aus der ätherischen Lösung abgeschiedenen Phtalylacetylacetons wurde der Rest des Äthers auf dem Wasserbad abdestilliert. Es hinterbleibt eine braunrote, nach Salzsäure riechende Flüssigkeit, aus der sich über Nacht derbe, dunkel gefärbte Krystalle abscheiden. Kocht man deren wässerige Lösung mit etwas reiner Tierkohle, so erhält man schöne weisse Nadeln, die bei 210—213° schmelzen, dann sublimieren und die Fluorescëin- und Rhodaminreaktion zeigen. Durch alle ihre Eigenschaften charakterisiert sich die Substanz als Phtalsäure.

Das braunrote Filtrat wird der fraktionierten Destillation unterworfen und besonders aufgefangen:

1) das um 120° herum Übergehende und

2) der zwischen 130 und 140° siedende Teil.

Ersteres wurde mit $^1/_{10}$ n. Natronlauge bis zur neutralen Reaktion versetzt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, dann der Rückstand über freier Flamme völlig entwässert und mit etwas arseniger Säure fein zerrieben. Erhitzt man das Gemisch im Reagensrohr genügend hoch, so bildet sich das durch seinen widerwärtigen, betäubenden Geruch unverkennbare Kakodyloxyd $[(CH_3)_2As]_2O$, wodurch das Vorhandensein von Essigsäure in Fraktion 1 bewiesen worden ist.

In der zweiten Fraktion konnte die Anwesenheit von Acetylaceton auf folgende Art bestätigt werden. Bülow und Schlotterbeck[1]) hatten im Jahre 1899 die bis dahin bei der Kuppelung von Diazoniumsalzlösungen mit aliphatischen Komponenten noch nicht konstatierte Beobachtung gemacht, dass sich Acetylaceton nicht nur nach allen bekannten Methoden, sondern auch in stark salzsaurer Lösung mit o-, m- und p-Nitrodiazobenzol zu Kombinationsprodukten zusammenlegen lässt. Dementsprechend wurde Fraktion 2 in Wasser aufgenommen, tüchtig durchgeschüttelt, filtriert und zum Filtrat eine sorgfältig bereitete salzsaure Diazoniumlösung aus m-Nitranilin hinzugefügt. Dann lässt man das Gemisch bei 0° zwölf Stunden lang stehen. Während dieser Zeit hatte sich ein gelber flockiger Niederschlag von [m-Nitranilin-azo-]-acetylaceton ausgeschieden, der aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Man erhält den Azokörper in orange-gelben Blättchen, die bei 140° schmelzen, entsprechend den Bülow-Schlotterbeck'schen Angaben.

**β-Acetyl-α,γ-Diketohydrindenmonoxim**

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 2187.

1 gr β-Acetyl-α,γ-Diketohydrinden wird in möglichst wenig heissem absoluten Alkohol gelöst. Dazu wird eine konzentrierte Lösung von 0,37 gr Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser und eine solche von 0,9 gr Kaliumacetat in absolutem Alkohol gegeben. Es fällt sofort ein dicker gelber Niederschlag aus, der auf Zusatz von mehr Alkohol und Aufkochen wieder verschwindet. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim in gelben, büschelförmig angeordneten Nädelchen ab. Im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen beginnt es, sich bei 160° zu zersetzen und ist bei 185° ganz geschmolzen. Es ist löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton, Natronlauge und Natroncarbonat; in den letzten beiden Lösungsmitteln mit roter Farbe, woraus es durch $CO_2$ und verdünnte Salzsäure wieder gefällt wird.

Um den Körper analysenrein zu erhalten, wurde er zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Resultate der Verbrennung waren folgende:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,141 gr Substanz ergaben 0,059 gr $H_2O$ und 0,3355 gr $CO_2$

d. i für $C_{11}H_9O_3$ = 203 Mol. Gew.

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| C = 64,90% | C = 65,02% |
| H = 4,7% | H = 4,43% |

Bestimmung des N-Gehaltes.[1])

I. 0,1887 gr Substanz gaben 11,4 ccm N bei 18,2° Temp. und 747 mm Barometerstand.

II. 0,173 gr Substanz gaben 10,6 ccm N bei 16° Temperatur und 735 mm Barometerstand

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| I. 6,96% N | 6,89% N |
| II. 6,99% N | |

1) Die Stickstoffbestimmungen sind unter Anwendung von 50%iger Kalilauge ausgeführt worden.

### Titration des β-Acetyl-α,γ-Diketohydrindens.

a) Mit Kalilauge.

Eine genau abgewogene Menge des Körpers suspendiert man in Wasser und titriert mit $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, und gegen Schluss bei 70°—80°. Als Indikator wird Phenolphtalëin benutzt.

0,228 gr Substanz erforderten 12,15 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH. Für $C_{11}H_8O_3 = 188$ müssten nach Berechnung verbraucht werden: 0,06815 gr KOH. Es sind verbraucht worden: 0,06822 gr KOH d. h. 0,19% Lauge zuviel. Es lässt sich auf diese Weise also das Acetyldiketohydrinden genau bestimmen. Aus dieser Lösung fällte Essigsäure einen gelblich weissen Niederschlag, der durch Umkrystallisieren wieder in den schönen gelben Nadeln des Triketons erhalten werden konnte.

b) Titration nach Dimroth (Annalen 335. 31).

In den Annalen 335 gibt O. Dimroth eine Anweisung, wie am besten die Bestimmung einer Enolform neben einer Ketoform mit Hilfe der Mohr'schen Methode (beruhend auf der Umsetzung von Säuren mit KJ und $KJO_3$ unter Freiwerden von Jod) auszuführen ist. Versetzt man nach Dimroth-'scher Vorschrift eine alkoholische Lösung von β-Acetyl-α,γ-Diketohydrinden mit einer genügenden Menge KJ und $KJO_3$, so beginnt sofort eine Ausscheidung von Jod. Eine nach fünf Minuten vorgenommene Titration des Jods mit $\frac{1}{10}$ n $Na_2S_2O_3$-Lösung ergibt, dass eine quantitative Umsetzung zwischen einem Molekül $C_{11}H_8O_3$ und einem Molekül KJ stattgefunden hat, d. h. dass das Diketohydrinden vollständig in Enolform reagiert. Dasselbe ist auch noch der Fall, wenn man die alkoholische Solution eine Stunde am Rückflusskühler kocht und dann titriert.

Der Endpunkt der Titrationen war nicht ganz scharf zu erkennen.

I. 0,4215 gr β-Acetyl-α,γ-Diketohydrinden, in Alkohol gelöst, wurden mit je 14 ccm einer KJ-Lösung, die 32 gr im Liter enthält, und einer $KJO_3$-Lösung (5 : 1000) versetzt. [1]) Zur Titration des ausgeschiedenen Jods wurden gebraucht:

22,55 ccm $\frac{n}{10}$ Lösung von $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$.

22,41 ccm sollten nach der Berechnung gebraucht werden.

II. 0,4635 gr Substanz wurden in Alkohol gelöst, dann eine Stunde gekocht und darauf mit je 15 ccm der obigen Lösungen versetzt.

Die Titration des Jods erforderte 24,45 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung; berechnet waren: 24,64 ccm.

Als Indikator diente Stärkelösung.

### Einwirkung von Natronlauge auf β-Acetyl-α,γ-Diketohydrinden.

$C_{11}H_8O_3 . NaOH.$

2 gr β-Acetyl-α,γ-Diketohydrinden werden in 50 ccm absolutem Alkohol heiss gelöst und dazu 0,5 gr gepulvertes Na OH gegeben, das leicht in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisiert ein Natriumsalz in Büscheln von kleinen Nädelchen aus.

Diese zeigen keinen Schmelzpunkt; sie zersetzen sich ungefähr bei 200°. In Wasser sind sie sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Aus der wässerigen Lösung fällt Kohlensäure nichts, Essigsäure und HCl das Triketon. $Ba Cl_2$ fällt nichts, $Fe Cl_3$ einen roten, $Cu SO_4$ einen grünen, $Hg NO_3$ einen weissen und $Ag NO_3$ einen grünlichgelben Niederschlag.

1) Nach Dimroth'schen Angaben.

Zur Analyse wird das Salz mit Äther durchgeschüttelt, um etwa unverändertes Acetyldiketohydrinden zu entfernen, und dann aus Alkohol umkrystallisiert.

Bestimmung des Natrium-Gehaltes.

0,2057 gr Substanz mit Schwefelsäure in einer Platinschale abgeraucht lieferten 0,0635 gr $Na_2SO_4$ d. h. 10,01% Na. Berechnet wurde für $C_{11}H_9O_4Na$ 10,08% Na.

C- und H-Bestimmung.

0,1486 gr Substanz gaben 0,3149 gr $CO_2$ und 0,0548 gr $H_2O$ d. i. für $C_{11}H_9O_4Na$ = 228

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 57,79% C | 57,9% C |
| 4,13% H | 3,95% H. |

**Spaltungen des Phtalylacetylacetons.**

a) Mit Wasser.

3 gr Phtalylacetylaceton werden mit 100 ccm Wasser in einem Kolben mit schräg gestelltem Kühler destilliert. Durch einen Tropftrichter lässt man so viel Wasser zufliessen als zum Ersatz des verdampften nötig ist. Nach 3 Stunden wird die Destillation unterbrochen. Die letzten Proben der übergehenden Flüssigkeit sind geruch- und geschmacklos. Es lässt sich leicht erkennen, dass mit den Wasserdämpfen Acetylaceton übergeht. Der Inhalt des Kolbens wird auf 30 ccm eingedampft und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich in federartigen Krystallen Phtalsäure ab, die durch ihren Schmelzpunkt 213°, durch die Fluorescëinreaktion und die Sublimationsfähigkeit ihres Anhydrides identifiziert wurde.

Das abgekühlte Destillat wird mit Äther im Scheidetrichter extrahiert. Beim Verdampfen des Äthers bleibt eine kleine Menge eines gelblich gefärbten Öls zurück, die leicht mit Wasser aufgenommen werden kann. Ein Zusatz einer

konzentrierten Lösung von Kupferacetat fällt einen blauen Niederschlag, der durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol in den schönen blauen Nadeln des Acetylacetonkupfers $(C_5H_7O_2)_2$ Cu, die über 200° schmelzen, erhalten wird.

b) Mit Ammoniak.

2 gr Phtalylacetylaceton werden fein zerrieben und mit 300 ccm absolutem Alkohol übergossen. In dieses Gemisch wird ein Strom von trockenem Ammoniakgas, zuletzt unter Kühlung mit Eiswasser, bis zur Sättigung eingeleitet. Es geht alles Phtalylacetylaceton in Lösung und der Alkohol nimmt dabei eine grüne Färbung an. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank, hatten sich feine Kryställchen auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes abgeschieden. Abfiltriert und mit Äther ausgewaschen sind sie analysenrein. Sie schmelzen zuerst unter Gasentwickelung bei 220°, um dann gleich wieder fest zu werden; ihr zweiter Schmelzpunkt liegt bei 228°. Dadurch und durch ihre sonstigen Eigenschaften erweist sich die Substanz als Phtalsäurediamid.

Eine Verbrennung auf Stickstoff ergab folgendes Resultat:

0,157 gr Substanz liefern 24,5 ccm N. bei 725 mm Barometerstand und 21° Temperatur.

gefunden: für $C_8H_8O_2N_2$ = 164 berechnet:
17,28% N 17,07% N.

Das Filtrat vom Phtalsäurediamid wird im Vakuum weiter eingeengt; es fällt dabei ein Körper aus, der bei 234° schmilzt und in feinen Blättchen sublimiert: Phtalimid.

Die Analyse hatte folgendes Resultat:

Verbrennung auf N.

0,148 gr Substanz gaben 12,6 ccm N. bei 718 mm Barometerstand und 13,2° Temperatur.

d. i. für $C_8H_5O_2N$ = 147

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 9,57% N | 9,5% N. |

c) Mit Methylamin.

2 gr Phtalylacetylaceton werden mit 3,6 gr 30prozentigem Methylamin in einem Bombenrohr eingeschlossen und im Wasserbad auf etwa 100° 2 Stunden erhitzt. Der Inhalt des Bombenrohrs wird im Schwefelsäureexsikkator von dem überschüssigen Methylamin befreit. Es bleibt eine zähflüssige, fluorescierende dunkel gefärbte Schmiere zurück, die nach längerem Stehen teilweise erstarrt. Aus dieser Masse kann durch Extraktion mit heissem Wasser, Kochen mit Tierkohle und zweimaliges Umkrystallisieren in langen weissen Nadeln ein Körper erhalten werden, der sich als Methylphtalimid erweist. Der Schmelzpunkt liegt bei 132°.

Verbrennung auf N.

0,124 gr Substanz ergaben 9,8 ccm N. bei 723 mm Barometerstand und 18,7° Temperatur.

d. i. für $C_9H_7O_2N$ = 161

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 8,8% N | 8,7% N. |

d) Mit NaOH, $Na_2CO_3$, $NaHCO_3$ und $Ba(OH)_2$.

2 gr fein zerriebenes Phtalylacetylaceton werden mit 15 ccm 5—10prozentiger Natronlauge übergossen. Nach einigen Stunden ist alles Diketon unter Gelbfärbung und schwacher Erwärmung in Lösung gegangen. Daraus fällt verdünnte Salzsäure einen weissen Niederschlag, der aus heissem Wasser schön krystallisiert erhalten wird. Nach allen seinen Eigenschaften: Schmelzpunkt 213°, Sublimation, Fluoresceïnreaktion erweist sich der Körper als Phtalsäure.

Das Filtrat vom Phtalsäureniederschlag wird ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt ein schwach

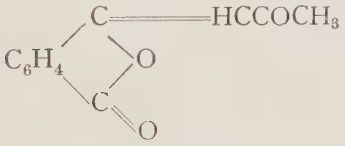
gefärbtes Öl zurück, das nach Acetylaceton riecht und bei einer fraktionierten Destillation grösstenteils zwischen 135 bis 140° übergeht. Mit Kupferacetat bildet es ein blaues Salz. Diese Eigenschaften charakterisieren das Spaltungsprodukt als Acetylaceton.

Denselben Zerfall kann man nachweisen, wenn die gelbe alkalische Lösung des Phtalylacetylacetons erst nach eintägigem Stehen oder nach dem Aufkochen weiter behandelt wird.

$Na_2CO_3$ und $NaHCO_3$ vermögen in der Kälte das Kombinationsprodukt nur wenig zu lösen, erst beim Erhitzen nimmt es das erste mit gelbroter, das zweite mit roter Farbe auf. Auf die gleiche Weise wie bei der Spaltung mit NaOH kann Phtalsäure und Acetylaceton in der Lösung nachgewiesen werden.

Wird Phtalylacetylaceton mit einer frisch dargestellten Lösung von Baryumhydrat gekocht, so scheidet sich nach wenigen Minuten aus der anfänglich klaren gelben Flüssigkeit ein dicker Niederschlag aus. Dieser wird in heissem Wasser gelöst, woraus Salzsäure Phtalsäure fällt. Im Filtrat ist Acetylaceton vorhanden. Die Identifizierung wurde wie oben vorgenommen.

e) Mit konzentrierter Schwefelsäure.



Phtalylacetonylen.

Übergiesst man 2 gr des Kombinationsproduktes mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure, so geht alles unter Gelbfärbung und Erwärmung nach kurzer Zeit in Lösung. Nach dem Erkalten wird diese tropfenweise und unter Umrühren in Eiswasser gegossen. Dabei scheidet sich ein flockiger, weisser Niederschlag aus, der durch zweimaliges Umkrystallisieren in schönen, federartig angeordneten Krystallen ana-

lysenrein erhalten wird. Der neue Körper, Phtalylacetonylen, schmilzt unter Zersetzung bei 183°, ist in allen Lösungsmitteln verhältnismässig schwer löslich, meistens erst beim Erhitzen, so z. B. in Eisessig, Benzol, Aceton, Alkohol, Essigäther, leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure und unlöslich in Wasser, Äther und Kalilauge.

Verbrennung auf C und H.

0,1405 gr Substanz: 0,3618 gr $CO_2$ und 0,0543 gr $H_2O$
d. i. für $C_{11}H_8O_3$ = 188

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 70,23% C | 70,21% C |
| 4,33% H | 4,25% H. |

**Umlagerung von Phtalylacetonylen in β-Acetyl-α,γ-Diketohydrinden.**

0,8 gr Natrium werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und dazu 2 gr Phtalylacetonylen gegeben. Aus der gelben Lösung, die dabei entsteht, scheiden sich nach eintägigem Stehen Krystalle von der gleichen Farbe ab. Aus der wässerigen Solution dieses Reaktionsproduktes fällt Kohlensäure nichts, verdünnte Salzsäure einen Niederschlag von β-Acetyl-α,γ-Diketohydrinden. Eine weitere Menge davon wird erhalten, wenn man das Filtrat mit viel Wasser und verdünnter HCl versetzt.

Eine Verbrennung hatte folgendes Resultat:

0,1486 gr Substanz gaben 0,3832 gr $CO_2$ und 0,0583 gr Wasser

d. i. für $C_{11}H_8O_3$ = 188

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 70,33% C | 70,21% C |
| 4,39% H | 4,25% H. |

**Condensation von Phtalylacetylaceton mit Hydrazinhydrat.**

$C_6H_4(CO)_2\,NNH_2$.

Man schlämmt 2 gr Phtalylacetylaceton unter Erwärmen in 25—30 ccm absoluten Alkohol auf. Nach dem Erkalten gibt man 2 gr 50prozentige Hydrazinhydratlösung hinzu. Die dabei entstehende klare Flüssigkeit hat sich nach einstündigem Stehen in einen Krystallbrei verwandelt. Der Niederschlag ist sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter in einem Gemisch aus beiden Lösungsmitteln. Hieraus kann er durch Umkrystallisation in kleinen Nädelchen erhalten werden, die bei 300° noch nicht geschmolzen sind. Seine Analyse lässt ihn als Phtalylhydrazin erkennen. Da er in wässeriger Lösung saure Reaktion zeigt, in Natronlauge leicht gelöst und durch Kohlensäure wieder gefällt wird, muss man ihm die Konstitution des symmetrischen β-Phtalylhydrazin, das Curtius und Foersterling[1]) auf andere Weise erhalten und beschrieben haben, zuerteilen.

Verbrennung auf Stickstoff.

0,137 gr Substanz gaben 21,4 ccm bei 25° Temperatur und 740 mm Barometerstand.

d. i. für $C_8H_6N_2O_2 = 162$

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 17,40% N | 17,28% N. |

Verbrennung auf C und H.

0,134 gr Substanz gaben 0,2922 gr Kohlensäure und 0,046 gr Wasser.

d. i. für obige Formel

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 59,47% C | 59,26% C |
| 3,85% H | 3,70% H. |

1) Journ f. prakt. Chemie 51, 375.

### Condensationsversuch von Phtalylacetylaceton und Phenylhydrazin.

Gibt man berechnete Mengen der beiden Komponenten in Eisessig-, Alkohol- oder Benzol-Lösung zusammen, so wird auch nach wochenlangem Stehen kein Niederschlag eines Reaktionsproduktes erhalten. Auf Zusatz von Wasser oder nach Verdunstung der Solventien bilden sich stets gelbe bis rote Schmieren. Wenn man diese wiederholt in Alkohol löst und durch Wasser ausfällt, gelingt es unter Umständen zu geringen Mengen eines gelblichen krystallisierten Körpers zu kommen. Auch bei der Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin werden keine besseren Resultate erzielt.

### Einwirkung von Nitrophenylhydrazin auf Phtalylacetylaceton.

$C_6H_4(CO)_2 NNHC_6H_4NO_2$.

Die Lösungen von 2 gr Phtalylacetylaceton in 20 ccm Eisessig und 2,6 gr Nitrophenylhydrazin in 20 ccm desselben Mittels werden zusammengegeben. Die Masse erwärmt sich etwas und färbt sich rot. Nach dreitägigem Stehen im Eiskeller haben sich braunrote Krystalle abgeschieden, die aus Eisessig umkrystallisiert werden können. Sie schmelzen bei 247°, sind löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Aus der Mutterlauge fällt Wasser nur Schmieren. Die Ausbeute ist nur sehr gering.

Die Analysen stimmen auf die Formel des Phtalylnitrophenylhydrazids.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1155 gr Substanz gaben 0,2505 gr $CO_2$ und 0,034 gr $H_2O$

d. i. für $C_{14}H_9O_4N_3 = 283$

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 59,15% C | 59,36% C |
| 3,30% H | 3,18% H. |

Bestimmung des N-Gehaltes.

0,1300 gr Substanz gaben 16,7 ccm N bei 16° Temp. und 739 mm Barometerstand.

d. i. für obige Formel

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 14,75% N | 14,8% N. |

**Einwirkung von Semicarbazid auf Phtalylacetylaceton.**

$C_6H_4(CO)_2$ NNHCONH$_2$.

Eine Lösung von 2 gr Semicarbazidchlorhydrat in möglichst wenig Wasser und eine Lösung von 1,7 gr gepulvertem Kaliumacetat in 50 ccm Alkohol werden 10 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, worauf man vom abgeschiedenen KCl abfiltriert und das Filtrat zu einer Aufschlämmung von 2 gr Phtalylacetylaceton in 50 ccm absolutem Alkohol hinzugibt. Man schüttelt das Gemisch kräftig durch, zuerst geht alles in Lösung, wobei der Alkohol eine grünliche Färbung annimmt, dann scheidet sich plötzlich ein fein krystallinischer weisser Niederschlag aus, der sich nach eintägigem Stehen in Eiswasser noch vermehrt.

Der Körper schmilzt bei 249°, löst sich in Eisessig, Alkohol, kochendem Wasser und Natronlauge, woraus er durch HCl wieder gefällt wird; er ist unlöslich in Essigäther, Äther, Benzol, Aceton und kaltem Wasser.

Aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, liefert seine Verbrennung Resultate, die auf die Formel des Phtalylsemicarbazids stimmen.

Bestimmung des N-Gehaltes.

I. 0,1345 gr Substanz gaben 24,7 ccm N. bei 722 mm Barometerstand und 15,2° Temperatur.

II. 0,1114 gr Substanz gaben 20,2 ccm N bei 738 mm Barometerstand und 17° Temperatur.

d. i. für $C_9H_7O_3N_3 = 205$

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| I. 20,6% N | 20,5% N. |
| II. 20,7% N | |

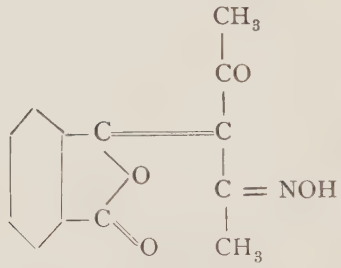
Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,13135 gr Substanz ergaben 0,2535 gr $CO_2$ und 0,0436 gr $H_2O$

d. i. für obige Formel

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 52,63% C | 52,64% C |
| 3,7% H | 3,4% H. |

**Phtalylacetylacetonmonoxim.**




Zu einer Lösung von 2 gr Phtalylacetylaceton wird 1,4 gr Kaliumacetat und 1,2 gr Hydroxylaminchlorhydrat, beides in möglichst wenig Wasser aufgenommen, hinzugesetzt. Nach geraumer Zeit scheidet sich ein weisser Niederschlag aus. Ein Zusatz von Wasser und längeres Aufbewahren im Eisschrank vermehren noch die Ausbeute an Phtalylacetylacetonmonoxim. Es schmilzt bei 169°. Seine Lösungsmittel sind: Alkohol, Eisessig, verdünnte Natronlauge, Aceton. Schwer löslich ist es in Benzol, unlöslich in Wasser und Äther.

Zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert, scheidet er sich in warzenförmig angeordneten Nadeln ab.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,162 gr Substanz gaben 0,380 gr $CO_2$ und 0,070 gr $H_2O$

d. i. für $C_{13}H_{11}O_4N = 245$

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 63,97% C | 63,7% C |
| 4.84% H | 4,5% H. |

Bestimmung des N-Gehaltes.

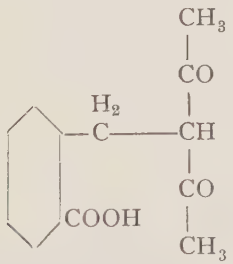
0,1355 gr Substanz gaben 6,6 ccm N bei 740 mm Barometerstand und 19° Temperatur.

d. i. für obige Formel

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 5,55% N | 5,7% N. |

Nimmt man dieselbe Reaktion in der Siedehitze vor, so scheiden sich auf Zusatz von Wasser nach mehrwöchigem Stehen geringe Mengen weisser Nadeln aus, die über 220° schmelzen und in Kalilauge mit roter Farbe löslich sind, die aber bald wieder verschwindet. Dieselben Eigenschaften besitzt das Phtalylhydroxylamin (Schmp. 230°), das A. Cohn[1]) aus Phtalylchlorid und Hydroxylamin, und B. Lach[2]) aus Phtalsäureanhydrid und Hydroxylamin hergestellt haben.

**Acetylaceton-benzyl-o-carbonsäure.**



2 gr Phtalylacetylaceton werden mit 4 gr Zinkstaub in

1) Annalen 205, 295.

2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 16, 1781.

einer Reibschale fein zerrieben und das Gemenge dann in einem Becherglase mit 15 ccm Eisessig und 1 ccm $H_2O$ übergossen. Die Masse erwärmt sich dabei auf 50°. Während einer Zeit von $^3/_4$ Stunden erhält man das Gemisch auf dieser Temperatur und gibt nach und nach 5 ccm Wasser hinzu. Der Zinkstaub, der sich leicht zu einer festen Masse zusammenballt, ist sorgfältigst mit einem Glasstab zu zerdrücken. Nach Ablauf der genannten Zeit wird heiss vom Zink abfiltriert und Gefäss und Filter mit 20 ccm heissem Wasser nachgewaschen. Zu dem schwach rötlichen Filtrat gibt man 2 ccm konzentrierte Salzsäure und lässt das Ganze einige Tage im Eisschrank stehen. Es krystallisieren schöne, schwach rot gefärbte Nadeln in Büscheln aus. Die Ausbeute beträgt 1,36 gr. Um die Carbonsäure rein zu gewinnen, wird sie mit verdünnter $NaHCO_3$-Lösung aufgenommen, von etwa Ungelöstem abfiltriert und mit Salzsäure im Überschuss ausgefällt. Die Fällung tritt erst nach einiger Zeit auf.

Im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen erhitzt, sintert die Substanz bei 80° zusammen und ist bei 97° ganz geschmolzen. Die Säure ist löslich in Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol — aus diesen Solventien ist sie jedoch nur sehr schwer durch Krystallisation wieder zu erhalten —, unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1565 gr Substanz gaben 0,3808 gr $CO_2$ und 0,0855 gr $H_2O$

d. i. für $C_{13}H_{14}O_4 = 234$

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 66,36% C | 66,66% C |
| 6,12% H | 5,98% H. |

**Spaltungsversuche der Acetylaceton-benzyl-o-carbonsäure.**

a) Mit KOH.

Wird 2 gr Acetylaceton-benzyl-o-carbonsäure mit 20 ccm

10prozentiger Kalilauge wenige Minuten aufgekocht, so entsteht nach dem Erkalten auf Zusatz von Salzsäure ein dicker weisser Niederschlag.

Dieser wird durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in langen, feinen weissen Nadeln erhalten. Nach Schmelzpunkt 113—114° und Analyse ist es eine Benzoylaceton-o-carbonsäure von denselben Eigenschaften wie sie C. Bülow[1]) und E. Siebert[2]) auf andere Weise erhalten und beschrieben haben.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1347 gr Substanz gaben 0,3388 gr $CO_2$ und 0,0743 gr $H_2O$

d. i. für $C_{11}H_{12}O_3 = 192$

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 68,60% C | 68,74% C |
| 6,18% H | 6,25% H. |

b) Mit Ammoniak.

Man leitet einen Strom getrocknetes Ammoniakgas in eine Lösung von 2 gr Carbonsäure in 20 ccm absoluten Alkohol bis zur Sättigung ein. Nachdem die Flüssigkeit einen Tag im Eiskeller gestanden hat, haben sich an den Wänden feine Krystalle ausgeschieden. Diese schmelzen zwischen 140° und 150° und sind in Wasser sehr leicht löslich. In Alkohol sind sie unlöslich in der Kälte, löslich beim Erwärmen unter $NH_3$ Entwickelung. Auch die wässerige Lösung gibt beim Erhitzen Ammoniak ab. Mit $AgNO_3$ gibt sie einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich am Licht schwärzt, und mit $CuSO_4$ einen grünen Niederschlag. HCl fällt, wie sich aus Schmelzpunkt und der folgenden Verbrennung erweist, die Acetylaceton-benzyl-o-carbonsäure. Es tritt

1) Annalen 236, 292.

2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. Inaugural-Dissertation von E. Siebert, Tübingen 1904.

also bei der Einwirkung von Ammoniak nur die Bildung eines Ammoniumsalzes der Carbonsäure ein.

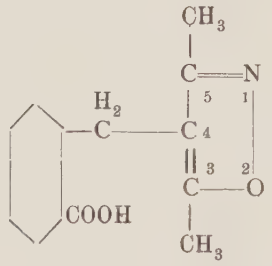
Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,138 gr Substanz gaben 0,3364 gr $CO_2$ und 0,076 gr $H_2O$

d. i. für $C_{13}H_{14}O_4$ = 234

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 66,49% C | 66,66% C |
| 6,17% H | 5,98% H. |

**3,5-Dimethyl-4-benzyl-o-carbonsäure-[Isoxazol].**




1,2 gr salzsaures Hydroxylamin werden mit 1,5 gr gepulvertem Natriumacetat in 3 ccm Wasser gelöst und zu einer Lösung von 4 gr Acetylaceton-benzyl-o-carbonsäure in 20 ccm Eisessig gegeben. Dieses Gemisch wird zur Vollendung der Reaktion noch kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht und dann nach dem Erkalten mit 20 ccm $H_2O$ versetzt. Es beginnt sofort ein krystallinischer weisser Körper auszufallen, der sich bei eintägigem Stehen in Eiswasser noch vermehrt. Die Ausbeute ist sehr gut. Das so entstandene Isoxazol der Acetylaceton-benzyl-o-carbonsäure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton, Äther und verdünnter Sodalösung. Es zeigt den Schmelzpunkt 117—118°.

Bestimmung des N-Gehaltes.

0,2564 gr gaben 14,0 ccm N. bei 16° Temperatur und 738 mm Barometerstand

d. i. für $C_{13}H_{13}O_3N$ = 231

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| N = 6,26% | N = 6,06%. |

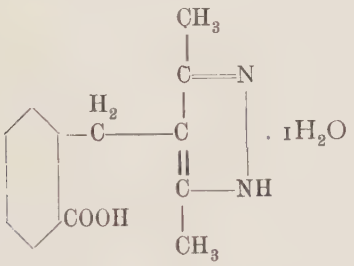
Bestimmung des C- und N-Gehaltes.

0,1354 gr Substanz gaben 0,3367 gr $CO_2$ und 0,0678 gr $H_2O$

d. i. für obige Formel

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 67,82% C | 67,63% C |
| 5,61% H | 5,62% H. |

**3,5-Methyl-4-benzyl-o-carbonsäure-[Pyrazol].**




Man löst 1,41 gr Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser und gibt dazu eine Lösung von 1,25 gr Kaliumacetat in 60 ccm absolutem Alkohol, kocht die Mischung 10 Minuten am Rückflusskühler und filtriert vom ausgeschiedenen KCl ab. Das Filtrat wird mit einer Solution von 3 gr Acetylaceton-benzyl-o-carbonsäure in 15 ccm absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt. Mit der gleichen Menge Wasser versetzt, krystallisieren im Verlauf von einigen Tagen reichliche Mengen eines weissen Körpers aus der Lösung aus. Bei der Schmelzpunktbestimmung gibt die Substanz bei 100—110° Krystallwasser ab, um dann ungefähr bei 180° zu schmelzen. Sie ist löslich in Alkohol, Eisessig, in Na OH und $Na_2CO_3$, Essigäther und Aceton; unlöslich in Wasser und Äther. Analysenrein wird sie gewonnen, wenn man sie aus Eisessig und

Wasser oder Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Den Analysen zufolge ist es ein Dimethyl-benzyl-o-carbonsäure-[Pyrazol] + 1 Mol. Krystallwasser.

Bestimmung des N-Gehaltes.

I. 0,129 gr Substanz gaben 12,6 ccm N. bei 740 mm Barometerstand und 19° Temperatur.

II. 0,1375 gr Substanz gaben 13,5 ccm N. bei 740 mm Barometerstand und 19° Temperatur.

d. i. für $C_{13}H_{16}O_3N_2 = 248$

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| I. 11,12% N | 11,29% N. |
| II. 11,22% N | |

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

I. 0,124 gr Substanz gaben 0,2878 gr $CO_2$ und 0,072 gr $H_2O$

II. 0,1358 gr Substanz gaben 0,3135 gr $CO_2$ und 0,079 gr $H_2O$

d. i. für obige Formel

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| I. 63,3% C; 6,51% H | 62,9% C |
| II. 62,96% C; 6,52% H | 6,45% H. |

Eine quantitative Bestimmung des Krystallwassers hatte folgende Resultate:

I. 0,2673 gr Substanz erlitten nach zweistündigem Erhitzen auf 110° einen Gewichtsverlust von 0,021 gr.

II. 0,2198 gr nach einstündigem Erhitzen auf 110° 0,017 gr

d. h. für obige Formel

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| I. 7,9% | 7,3%. |
| II. 7,7% | |

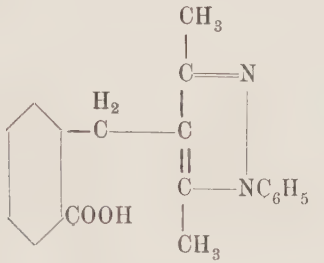
Dasselbe Pyrazolderivat wird erhalten, wenn man Hydrazinhydrat auf Acetylaceton-benzyl-o-carbonsäure einwirken lässt. Zu diesem Zweck erhitzt man ein Gemisch von 2 gr Carbonsäure, 20 ccm Eisessig und 2 gr 50prozentige Hydra-

zinhydratlösung 5 Minuten am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wird eine gleiche Menge Wasser hinzugegeben und zum Krystallisieren in den Eisschrank gestellt. Wenige Stunden später hat sich eine reichliche Menge des Pyrazols ausgeschieden. Es wurde identifiziert durch eine Schmelzpunktaufnahme (100° 181°) und eine Stickstoffbestimmung:

0,1695 gr Substanz gaben 16,8 ccm N. bei 738 mm Barometerstand und 20,4° Temperatur.

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 11,2% N | 11,29% N. |

**3,5-Dimethyl-2-phenyl-4-benzyl-o-carbonsäure-[Pyrazol].**




Zu einer Lösung von 2 gr des Reduktionsproduktes in 20 ccm Eisessig wird 1 gr Phenylhydrazin hinzugegeben. Zur Vollendung der Reaktion kocht man kurze Zeit am Rückflusskühler. Versetzt man die Lösung nach dem Erkalten mit Wasser, so scheidet sich ein bräunlich weisser Niederschlag aus. Durch Umkrystallisation aus wenig siedendem Alkohol mit Tierkohle erhält man schöne glasklare Krystalle des 3,5-Dimethyl-2-phenyl-4-benzyl-o-carbonsäure-[Pyrazols]. Wasser fällt aus der Mutterlauge noch weitere Mengen. Lösungsmittel des Körpers sind: Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Benzol und verdünnte $Na_2CO_3$-Lösung; unlöslich ist er in Wasser und Äther. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 217° und 218°.

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,147 gr Substanz gaben 0,4022 gr $CO_2$ und 0,08 gr $H_2O$

d. i. für $C_{19}H_{18}O_2N_2 = 306$

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 74,62% C | 74,5% C |
| 6,1% H | 5,9% H. |

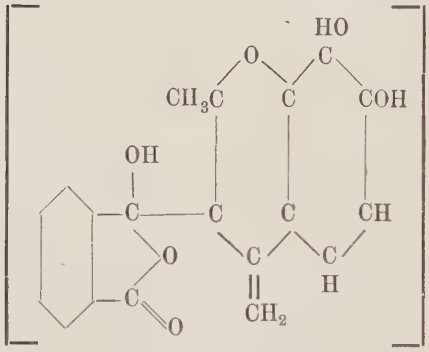
Bestimmung des N-Gehaltes.

0,1421 gr Substanz gaben 11,4 ccm N. bei 731 mm Barometerstand und 17,2° Temperatur.

d. i. für obige Formel

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| N = 9,08% | N = 9,1%. |

**Das Hydrochlorid des 2-Methyl-3-phtalylaldehydsäure-4-anhydromethyl-7,8-dioxy-[1,4-Benzopyranols].**




$HCl + 1^1/_2H_2O$

1 gr Phtalylacetylaceton und 0,55 gr Pyrogallol löst man in 15 ccm Eisessig auf und leitet in die Mischung zum Schluss unter Eiskühlung einen langsamen Strom sorgfältig getrockneten Salzsäuregases bis zur Sättigung ein, was ungefähr eine Stunde in Anspruch nimmt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei tiefrot. Lässt man sie in einem geschlossenen Gefäss 8—10 Tage im Eisschrank stehen, so scheiden sich auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes rote Kry-

stalle ab. Diese werden abfiltriert, erst mit salzsäurehaltigem Alkohol und dann mit salzsäurehaltigem Äther ausgewaschen. Sie sind löslich in absolutem Alkohol und werden daraus durch Äther oder Salzsäure gefällt. Zur Analyse müssen sie zweimal aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert werden, darauf gut mit absolutem Alkohol und dann mit absolutem Äther, dem beide eine Spur konzentrierter HCl zugesetzt ist, gewaschen und auf einem Uhrglas fein verteilt zwischen zwei Tontellern 6 Stunden getrocknet werden.

Analysenresultate:

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

I. 0,1697 gr Substanz gaben 0,3568 gr $CO_2$ und 0,0748 gr $H_2O$
II. 0,1644 gr Substanz gaben 0,342 gr $CO_2$ und 0,0655 gr $H_2O$

d. i. für $C_{19}H_{14}O_6 \cdot 1^1/_2H_2O \cdot HCl = 401,5$

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| I. 57,34% C, 4,94% H | 56,78% C |
| II. 56,74% C, 4,47% H | 4,48% H. |

Die Chlorbestimmung wurde im Bombenrohr ausgeführt:

0,261 gr Substanz gaben 0,091 gr Ag Cl.

d. i. für obige Formel:

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 8,62% Cl | 8,84% Cl. |

Zum Vergleich seien hier die folgenden Berechnungen angeführt:

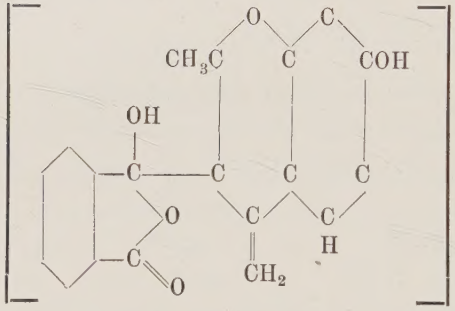
$C_{19}H_{14}O_61H_2O \cdot HCl = 392,5$ enthalten 58,1% C 4,33% H 9,04% Cl.

$C_{19}H_{14}O_62H_2O \cdot HCl = 410,5$ enthalten 55,54% C 4,63% H 8,65% Cl.

Das Hydrochlorid ist löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, Benzol, unlöslich in Äther. In reinem Wasser ist es nur teilweise löslich, es findet zum grössten Teil Dissociation statt, was sich durch Farbenumschlag bemerkbar macht. Na-

troncarbonat-n-lauge und Ammoniak nehmen es mit tiefblauer Farbe auf, während ein Zusatz von $NaHCO_3$-Lösung zur roten wässerigen Lösung keinen Farbenumschlag hervorruft. Die blaue Farbe geht bei längerem Stehen in Grün und weiter in Schwarz über. — Im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen verkohlt die Substanz bei 190°.

**Das Pikrat des 2-Methyl-3-phtalylaldehydsäure-4-anhydromethyl-7,8-dioxy-[1,4-Benzopyranols].**




. $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$

2 gr Hydrochlorid werden in der zur Lösung nötigen Menge absoluten Alkohol gelöst und dazu eine siedende 10-prozentige alkoholische Pikrinsäuresolution gegeben. Nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle aus, die ein helleres Rot besitzen wie das Hydrochlorid und folgende Eigenschaften zeigen: schwer löslich in absolutem Äthyl- und Methylalkohol, desgleichen in Wasser, leichter löslich in Eisessig, konzentriert $H_2SO_4$, Natronlauge und Natriumcarbonat, in den letzteren mit blaugrüner Farbe, die leicht in Schwarz übergeht. In $NaHCO_3$-Lösung löst es sich schwer mit roter Farbe. Zur Analyse wurde das Pikrat zunächst mit Alkohol aufgekocht, um überschüssige Pikrinsäure zu entfernen, und dann aus Eisessig, dem ein wenig Pikrinsäure zugesetzt war, umkrystallisiert. Das Salz verkohlt zwischen 195° und 200°.

Bestimmung des N-Gehaltes.

0,1785 gr Substanz gaben bei 731 mm Barometerstand und 20,5° Temperatur 11,4 ccm Stickstoff.

d. i. für $C_{25}H_{17}O_{13}N_3 = 567$

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 7,19% N | 7,40% N. |

Bestimmung des C- und H-Gehaltes.

0,1495 gr gaben 0,2882 gr $CO_2$ und 0,0379 gr $H_2O$

d. i. für obige Formel:

| gefunden: | berechnet: |
|---|---|
| 52,57% C | 52,91% C |
| 2,84% H | 2,99% H. |